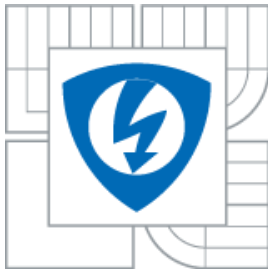




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

CHOVÁNÍ FERROELEKTRIK V TEPLOTNÍ OBLASTI

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

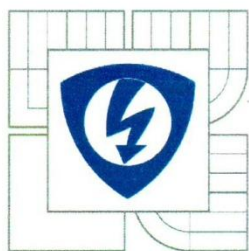
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Jindřich Czanadi

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Zdenka Rozsivalová

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Jindřich Czanadi

ID: 74564

Ročník: 2

Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Chování feroelektrik v teplotní oblasti

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Charakterizujte specifické vlastnosti skupiny feroelektrických materiálů, vytvořte přehled typických představitelů a popište možnosti jejich uplatnění v technické praxi. Prostudujte metody využitelné v diagnostice vlastností feroelektrik ve frekvenční a teplotní oblasti.

Navrhněte a realizujte pracoviště pro sledování frekvenčních průběhů složek komplexní permitivity feroelektrických materiálů v teplotní oblasti a jeho funkci ověřte na vybraných materiálech titaničité keramiky. Dosažené výsledky matematicky aproximujte a fyzikálně zdůvodněte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí diplomové práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

Vedoucí práce: Ing. Zdenka Rozsivalová

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Předložená práce popisuje vlastnosti a využití feroelektrických materiálů, které mají uplatnění v elektronickém a elektrotechnickém průmyslu. Práce pojednává o chování feroelektrik v teplotní oblasti. Bylo navrženo vhodné pracoviště a jeho funkčnost byla ověřena na vybraných vzorcích feroelektrik v závislosti teploty na složkách komplexní permitivity.

Abstract

The submitted thesis describes characteristics and use of the ferroelectric material which has their utilization in electronics and electro technical industry. The thesis describes behaviour ferroelectrics in temperature range. A suitable workplace was designed and its functionality was verified in selected ferroelectrics samples dependence of temperature of components of complex permittivity.

Klíčová slova

Feroelektrika, dielektrika, polarizace, piezoelektrický jev, Curieho teplota, Curie – Weissův zákon, titaničitan barnatý.

Key words

Ferroelectrics, dielectric, polarization, piezoelectric effect, Curie temperature, Curie – Weiss law, barium titanite.

Bibliografická citace

CZANADI, J. *Chování feroelektrik v teplotní oblasti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Rozsivalová.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma **Chování feroelektrik v teplotní oblasti** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000

Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Zdence Rozsivalové, za výtečnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

Obsah

Úvod.....	7
1 Dielektrické materiály	8
1.1 Rozdělení dielektrik.....	8
1.2 Polární a nepolární dielektrika.....	9
1.3 Dielektrika v elektrickém poli	10
1.4 Mechanismy polarizace dielektrik	11
1.5 Elektromechanické jevy.....	12
1.5.1 Piezoelektrický jev	13
1.5.2 Pyroelektrický jev	13
1.5.3 Feroelektrický jev.....	14
1.5.4 Elektrostrikční jev	14
1.6 Základní vlastnosti dielektrik.....	14
1.6.1 Relativní permitivita.....	15
1.6.2 Komplexní permitivita	16
1.6.3 Vnitřní rezistivita	17
1.6.4 Povrchová rezistivita.....	17
1.6.5 Dielektrické ztráty	17
1.6.6 Elektrická pevnost.....	18
2 Feroelektrické materiály.....	19
2.1 Curieho teplota.....	20
2.2 Spontánní polarizace.....	21
2.3 Součinitel nelinearity	22
2.4 Antiferoelektrické materiály	23
2.5 Elektrety.....	24
2.6 PZT Keramiky	25
2.6.1 Vlastnosti PZT keramiky	26
2.6.2 Výroba PZT keramiky.....	26
2.7 Aplikace feroelektrických materiálů.....	27
2.7.1 Kondenzátory	27
2.7.2 FRAM paměti.....	28
3 Experimentální část.....	32
3.1 Navržené pracoviště.....	33
3.1.1 Termostat MEDINGEN E20.....	33
3.1.2 Kryostat MEDINGEN T200	35

3.2	Postup měření	36
3.3	Výpočet složek komplexní permitivity.....	37
3.4	Grafické zobrazení výsledků měření	37
3.4.1	Grafické zobrazení teplotních závislostí	38
3.4.2	Grafické zobrazení frekvenčních závislostí	40
3.4.3	Závislost složek komplexní permitivity na teplotě pro frekvence	42
3.4.4	Závislost složek komplexní permitivity na frekvenci pro teploty.....	44
3.5	Curie – Weissův zákon	46
3.6	Zhodnocení dosažených výsledků	49
4	Závěr	50
5	Seznam použité literatury.....	51
6	Seznam obrázků a tabulek.....	53
6.1	Seznam obrázků.....	53
6.2	Seznam tabulek	55
6.3	Seznam použitých symbolů	56

Úvod

Diplomová práce se zabývá chováním feroelektrických materiálů v teplotní oblasti. Tyto materiály, jež jsou známy od začátku 50. let 20. století, se označují jako PZT keramika a pro jejich výborné materiálové parametry a relativně nízkou cenu vzhledem k jejich parametrům, jsou v současné době hojně využívány v nejrůznějších technologických oborech, jako jsou výpočetní technika, která nás obklopuje, automatizační technika a jiné.

Feroelektrické materiály se vyznačují především samovolnou polarizací, přičemž směr polarizace lze měnit vnějším elektrickým polem. K významným činitelům ovlivňující vlastnosti těchto materiálů se řadí frekvence a teplota. Feroelektrické materiály jsou zařazeny do širší skupiny piezoelektrických materiálů, kde je vnějším mechanickým namáháním u těchto materiálů indukovaná polarizace a zpětně působením vnějšího elektrického pole lze pozorovat i jistou deformaci materiálu. Z toho vyplývá, že feroelektrické materiály prokazují obecně vzájemnou závislost mezi elektrickými a mechanickými veličinami.

Vlastností feroelektrických materiálů lze s výhodou využít ve prospěch techniky v oborech automatizace, sensoriky či IT oboru při výrobě paměťových prvků, snímačů aj. Zejména vhodným pracovním nastavením parametrů výrobku pro jednotlivé provozní teploty se toto využití značně rozšiřuje do mnoha oblastí elektronického a elektrotechnického průmyslu.

1 Dielektrické materiály

Dielektrika jsou látky, které mají po vložení do elektrického pole schopnost tvorby a existence vlastního vnitřního elektrického pole. Tohoto jevu je využito zejména u kondenzátorů, a to ve smyslu schopnosti akumulovat elektrickou energii. [1]

Dielektrika se skládají z atomů, molekul a iontů. Uvažujeme-li ideální dielektrikum (izolant), víme, že obsahuje jen vázané elektrické náboje a vyznačuje se velkou elektrickou pevností. Ve skutečnosti se však setkáme pouze s reálnými dielektriky (izolanty). Reálné dielektrikum obsahuje kromě vázaných elektrických nábojů i elektrické náboje volné, které jsou schopny se pohybovat. Jedná se tedy o látku s určitou, zpravidla velmi malou elektrickou vodivostí. [1]

Pojmy „dielektrikum“ a „izolant“ bývají často zaměňovány. Občas se tyto pojmy považují za shodné, přitom se ale jedná o dvě rozdílné skupiny materiálů, jejichž vlastnosti se mohou podstatně lišit. Pojem „dielektrikum“ chápeme v souvislosti s polarizovatelností částic a se schopností látky akumulovat po přiložení elektrického pole elektrickou energii (kondenzátor). „Izolant“ je materiál mající schopnost zabránit průchodu proudu mezi dvěma místy s různým elektrickým potenciólem. Přes všechny tyto rozdíly spolu pojmy dielektrikum a izolant souvisejí, protože každý izolant je dielektrikem, avšak opak obecně neplatí. [1]

1.1 Rozdělení dielektrik

Dielektrika jsou rozdělena podle svého skupenství na pevná, kapalná a plynná. Lze je také dělit z hlediska uspořádání na polární a nepolární, nebo podle jejich struktury na amorfní a krystalická.

Dělení podle skupenství je důležité, jak z hlediska fyzikálních, tak z hlediska elektrických vlastností, a to zejména z hlediska náročnosti a proveditelnosti matematického popisu chování a vlastností. [1]

Zažité a účelné je také členění dielektrik na polární a nepolární v závislosti na vnitřní struktuře. Polární látka je látka, která ve svém objemu obsahuje ornamentní elementární dipólové momenty i bez působení vnějšího elektrického pole. Existence těchto dipólových momentů je dána strukturou látky. Polárnost nebo nepolárnost molekuly úzce souvisí s typem vazeb mezi jednotlivými atomy, které ji tvoří a dále s jejich prostorovým uspořádáním a složitostí. Iontová vazba zpravidla vytváří polární molekuly. Iontová molekula složená ze dvou iontů je vždy polární, avšak iontová molekula složená z více než dvou iontů být polární nemusí. To závisí na vzájemné

orientaci vazeb mezi ionty v molekule. Polární látka může mít i kovalentní vazbu. Druh vazby není rozhodující podmínkou pro vznik polární molekuly. Jestliže jsou kovalentní vazbou vázány dva stejné atomy s dokonale symetrickým uspořádáním elektronových obalů, je výsledná molekula nepolární. Pokud je však vlivem vzájemné interakce jednotlivých atomů symetrie elektronových obalů narušena, těžiště kladného a záporného náboje nesplyvá, výsledná molekula je polární. Výsledný dipólový moment složité molekuly s několika vazbami v různých směrech je ve výsledku dán vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb. Polárnost látek je velmi důležitá pro jejich chování v elektrickém poli, což úzce souvisí s jejich použitelností v dielektrických systémech elektrických zařízení. S polárností látek jsou také spjaty děje, které v nich probíhají po jejich vložení do elektrického pole, neboli s možnými polarizacemi, které pro dané dielektrikum přicházejí v úvahu. S tím souvisí hodnota relativní permitivity daného materiálu a velikost dielektrických ztrát. Na polárnosti a skupenství je závislá náročnost matematického popisu chování dielektrika v elektrickém poli. [1]

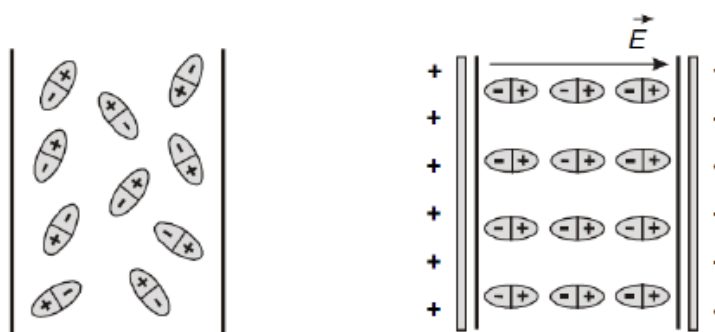
Rozsáhlou skupinu dielektrik v pevném skupenství dělíme podle jejich vnitřní stavby, která, jak známo, je rozhodujícím činitelem důležitých vlastností. Zařazení členění na amorfni a krystalická dielektrika je možno dále efektivně rozlišit podle existence, či neexistence středu souměrnosti. Struktury, které mají střed souměrnosti, jsou nazývány středosymetrické a struktury bez středu souměrnosti pak nestředosymetrické. Toto dělení má hlavní význam u speciálních dielektrik se zvláštními vlastnostmi, kterými jsou piezoelektrika a pyroelektrika. U piezoelektrika, je absence středu souměrnosti jejich, ale ne rozhodující podmínkou pro vznik piezoelektrického jevu. Pyroelektrika, jež jsou také středově nesymetrická, se vyznačují spontánní polarizací. Pyroelektrika se podle spontánní polarizace rozlišují podle průběhu polarizace, na lineární a nelineární. Lineární pyroelektrika lze polarizovat změnou teploty. Nelineární jsou svojí polarizací závislé na změně intenzity vnějšího pole. [1]

1.2 Polární a nepolární dielektrika

Jako polární dielektrika jsou označována dielektrika, jejichž molekuly mají náboje rozloženy tak, že ve výsledku vykazují vlastnosti elektrického dipólu, a proto mají vlastní elektrický dipólový moment. Bez přiloženého elektrického pole vektory dipólových momentů náhodně orientovány do všech směrů (obr. 1a). Po přiložení vnějšího elektrostatického pole se molekuly polárních dielektrik natáčejí působením rotačního účinku sil elektrostatického pole tak, aby směr vektorů dipólového momentu byl shodný se směrem intenzity vnějšího elektrostatického pole. Na obr. 1b je pak

zobrazen ideální stav polárního dielektrika, kdy jsou původně chaoticky orientované dipóly vyrovnány do směru vektoru intenzity elektrostatického pole. Ve skutečnosti však úplnému vyrovnání brání chaotický tepelný pohyb molekul, který způsobuje, že vektory dipólových momentů molekul jsou více či méně odchýleny od směru intenzity vnějšího elektrostatického pole. [2]

Dielektrika, jejichž atomy nebo molekuly nemají vlastní dipólový moment, jsou nazývána nepolární. Po vložení nepolárních dielektrik do vnějšího elektrostatického pole probíhá polarizace jiným mechanismem. Síly vnějšího pole způsobují prostorové rozmístění kladného a záporného náboje tak, že atomy nebo molekuly ve vnějším poli získají elektrický dipólový moment. Vznik dipólového momentu si lze představit tak, že těžiště kladného náboje se přesune ve směru těžiště záporného náboje proti směru vektoru intenzity vnějšího elektrického pole. Směr těchto dipólových momentů odpovídá směru vektoru intenzity pole a odpovídá situaci, které je ideálně dosaženo u polárních dielektrik (obr. 1b). [2]



Obr. 1a: Chaoticky rozmístěné dipóly [2]

b: Ideálně rozmístěné dipóly [2]

1.3 Dielektrika v elektrickém poli

Interakce elektrického pole a látek začíná v momentě, kdy je látka vložena do elektrického pole. V případě dielektrik začnou v tomto okamžiku probíhat v látce děje, které jsou nazývány polarizační procesy. Jelikož, jak bylo dříve uvedeno, dielektrika jsou látky schopny tvořit vlastní vnitřní elektrické pole, jsou tyto polarizační děje závislé na stavbě a struktuře látky. Jestliže se tedy zabýváme interakcí elektrického pole a dielektrik, sledujeme ve své podstatě průběh polarizačních jevů probíhajících po vložení látek do elektrického pole. Toto sledování lze obecně realizovat dvěma způsoby. [1]

Polarizační jevy lze zkoumat z makroskopického hlediska, kdy je chápáno dielektrikum jako objekt daných rozměrů, pozorovaný z vnějšího hlediska, což znamená, že jsou zkoumány vnější projevy polarizačních dějů. Ve své podstatě nejsou

zkoumány struktury nebo děje probíhající uvnitř. Výsledkem polarizace je tedy vnik vázaných nábojů na povrchu dielektrika a s tím související vznik dipólového momentu sledovaného dielektrika jako celku. [1]

Dále lze zkoumat polarizaci dielektrik z mikroskopického hlediska. Na základě znalostí jeho struktury je hledaná fyzikální podstata polarizačních jevů, probíhajících vně dielektrik, a jsou hledány příčiny odezev pozorovatelných z makroskopického pohledu. Pozorování je zaměřeno na elementární částice, nosiče elektrického náboje a jejich polarizování. Polarizace je zde chápána jako pružné posunutí nosičů vázaného náboje ve směru odpovídajícím směru přiloženého pole v rámci mikroskopických rozměrů, respektive natočení dipólových momentů, existujících ve struktuře látek, do směru působícího elektrického pole. [1]

1.4 Mechanismy polarizace dielektrik

Je třeba znát, jaké fyzikální děje probíhají v dielektriku za předpokladu, že je toto polarizováno vlivem elektrického pole. Dipólový moment takového dielektrika je nulový, pokud nepůsobí vnější elektrické pole. Z mikroskopického hlediska to znamená, že elektrická těžiště všech kladných i záporných nábojů jsou stejná. Pokud dielektrikum obsahuje navíc permanentní dipóly, pak jsou v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole uspořádány takovým způsobem, že jejich vektorový součet je roven nule. [1]

Vznik dipólového momentu vlivem elektrického pole, nebo též proces polarizace probíhá v prvním ze zmíněných případů vzájemným vysunutím nábojů jedné polarity vůči nábojům opačně nabitým. V tomto případě se jedná o tzv. posuvnou polarizaci. [1]

Ve druhém případě elektrické pole způsobí takovou změnu v uspořádání permanentních dipólů, že výsledný dipól jejich dipólových momentů je nenulový. Tento mechanismus polarizace je nazýván orientačním mechanismem. [1]

Tzv. posuvná polarizace je v dielektrických krystalech reprezentována dvěma mechanismy: polarizací elektronovou a iontovou. [1]

Elektronová polarizace spočívá v deformaci elektronového obalu atomu či iontu a v posuvu obalu vůči kladně nabitému atomovému jádru. V důsledku toho získávají jednotlivé atomy nebo ionty dipólový moment. Tento polarizační mechanismus je přítomen ve všech látkách. [1]

Iontová polarizace je charakteristická pouze pro iontové krystaly. Spočívá ve vzájemných vysunutích opačně nabitých iontů, které tvoří krystalovou mřížku. V tom

okamžiku nelze přisuzovat vznikající dipólový moment jednotlivým iontům, protože záleží na celé krystalické mřížce. [1]

K **orientační polarizaci** dochází u některých dielektrických krystalů obsahující polární molekuly, které se mohou vlivem elektrického pole do určité míry natáčet. Důležité jsou zejména ty případy, kdy se díky existujícím vazbám ke svému okolí, mohou permanentní dipóly orientovat jen do několika od sebe navzájem výrazně odlišných směrů. [1]

Výše uvedené polarizační mechanismy vytvářejí v dielektriku, na které působí elektrické pole, indukovaný dipólový moment a určují tak velikost permitivity krystalu. [1]

1.5 Elektromechanické jevy

Elektromechanické jevy, zvláště pak piezoelektrický a pyroelektrický, jsou dnes široce aplikovanými jevy ve všech oborech lidské činnosti. Spektrum aplikací zahrnuje senzory, převodníky mechanických veličin, aktory a ultrazvukové motorky a patrně každý z nás vědomě či nevědomě některou z těchto aplikací používá v každodenním životě. Výzkum a vývoj nových aplikací není ani zdaleka ukončen, dnešními zkoumanými možnostmi je použití piezoelektrických prvků ke generaci náboje jako náhrada baterií (tzv. „energy harvesting“, např. pro nabíjení mobilní elektroniky a senzorů umístěných na nepřístupných místech), autonomně pracujících senzorů, lékařské ultrazvukové diagnostické a léčebné techniky atd. Využití těchto jevů slouží k automatizaci a úsporám elektrické energie, zlepšuje komfort a kvalitu našeho života. [3]

V kovových materiálech je elektrický proud tokem elektronů uvedených do pohybu napětím na koncích vodiče. Díky kovové vazbě se mohou okrajové elektrony atomů víceméně volně pohybovat v celém objemu kovového materiálu, jsou to tzv. volné nosiče náboje. To způsobuje malý elektrický odpor kovů a snadné vedení elektrického proudu. V izolantech či dielektrikách je situace komplikovanější. Existuje zde sice také malé množství volných nosičů náboje, ale díky typickým kovalentním vazbám je většina nábojů (elektronů i iontů) pevně vázána v krystalické struktuře. Elektrony ani ionty tedy nelze použít k vedení proudu jako u kovů. Vnější elektrické pole sice také působí i na vázané náboje, ale dokáže vyvolat pouze jejich malé výchylky kolem rovnovážných poloh v krystalové mřížce. [3]

Přiložením mechanického napětí vzniká v krystalech elektrický dipólový moment, jehož velikost je přímo úměrná působení mechanickému napětí. Tento přímý piezoelektrický jev, jak je nazýván, je příkladem vazby mezi elektrickými a mechanickými ději probíhajícími v krystalech. [1]

Přímý i nepřímý piezoelektrický jev může nastat jen v krystalech z krystalografických tříd bez středu symetrie. Z hlediska této práce důležité, že piezoelektrický jev je možný u všech feroelektrických materiálů. Piezoelektrické koeficienty u nich mohou být silně závislé na teplotě. [1]

Ve všech krystalech nastává obecně také elektrostriční jev, během něhož vzniká mechanická deformace, která je úměrná druhé mocnině elektrického pole. Jedná se tedy o kvadratický jev, jehož velikost je znatelně nižší než velikost lineárního piezoelektrického jevu. U nepiezoelektrických krystalů je elektrostriktice, jakožto jediný přítomný elektromechanický jev, jediný jev, který lze uplatnit. [1]

1.5.1 Piezoelektrický jev

V dielektrikách je možno na nosiče náboje působit mimo jiné také mechanickým tlakem. Spolu s deformací krystalové mřížky se posouvají i elektrické náboje v její struktuře. Pokud nemá krystalová mřížka symetrický střed, vzniká nesymetrické uspořádání nábojů typické nenulovým dipólovým momentem. Velikost dipólového momentu je přímo úměrná velikosti působícího mechanického tlaku. Tento jev je podle řeckého slova *piezo* = tlačit nazýván přímým piezoelektrickým jevem. K přímému jevu existuje také opačný piezoelektrický jev, který spočívá ve vzniku mechanické deformace způsobené v materiálu elektrickým polem. Je třeba mít na paměti, že oba dva jevy existují jen a pouze v krystalických strukturách bez středu symetrie, a to s ohledem na krystalovou mřížku jen v určitých směrech. Jevy tudíž nelze najít, např. v žádném z kovů, které mají středově symetrické krystalové mřížky kubické nebo hexagonální soustavy. Dipólové momenty existují v dielektrickém materiálu pouze během zatížení krystalu mechanickým tlakem. Bez stlačení je piezoelektrická látka elektricky neutrální. Podobně u obráceného piezoelektrického jevu se krystal přiložením elektrického pole mechanicky deformuje a po vypnutí pole se vrací do svého vycházejícího stavu. [3]

1.5.2 Pyroelektrický jev

Stejně jako lze mechanickým tlakem deformovat krystalickou mřížku, je možno ji deformovat také změnou teploty. V látkách s jedinou polární osou symetrie je tudíž možno vytvořit dipólový moment právě změnou teploty, přičemž velikost dipólového momentu je přímo úměrná změně teploty a má směr této polární osy symetrie. Tento jev je znám již od 17. století z pozorování přitahování částic popela k jednomu konci chladnoucího krystalku turmalínu nalézaného v přírodě (Ceylon). Podle řeckého

slova *pyros* = oheň, je jev nazván pyroelektrickým jevem. K tomuto jevu opět existuje opačný jev, jenž spočívá ve změně teploty krystalu vloženého do elektrického pole, jev elektrokaldorický. Protože pyroelektricitá má vyšší nároky na asymetrii krystalu, jsou všechny pyroelektrické látky současně také piezoelektrické, avšak ne všechna piezoelektrika musejí být současně pyroelektricitá. U pyroelektrického jevu vzniká a trvá dipólový moment také pouze při změně teploty. [3]

1.5.3 Feroelektrický jev

Existují látky, u kterých existuje v krystalové struktuře dipólový moment permanentně a samovolně. Tyto látky jsou nazývány feroelektrické, jev se označuje jako feroelektrický. Jsou vlastně elektrickou analogií permanentních magnetů. Teoreticky by měly existovat elektrické náboje tvořící dipól na opačných pólech krystalu feroelektrické látky trvale. Jsou však záhy kompenzovány náboji z okolního prostředí nebo volnými náboji v samotném dielektriku. Vnitřní uspořádání dipólových momentů uvnitř látky se nemění a projevuje se řadou zajímavých vlastností. Požadavky na krystalovou symetrii látky jsou totožné jako u pyroelektrického jevu. Každý feroelektrický materiál je tedy současně pyroelektrický i piezoelektrický. [3]

1.5.4 Elektrostriční jev

Mezi elektromechanické jevy dále patří jev elektrostriční, jehož podstata je vzniku mechanické deformace látky po vložení do elektrického pole. Tento jev je vlastní všem látkám bez rozdílu symetrie krystalové mřížky. Mechanická deformace kvadraticky závisí na velikosti intenzity elektrického pole. Elektrostriktce je při stejné hodnotě elektrického pole zdatně nižší než piezoelektrický jev, ale elektrostriktčně generovaná maximální deformace některých látek může dosáhnout vyšších hodnot než tomu je u piezoelektricitá. Elektrostriční vlastnosti některých látek jsou technicky aplikovány v aktorech, např. v prvcích pro velmi jemné posuvy potřebné např. v optických zařizních. [3]

1.6 Základní vlastnosti dielektrik

Dielektrika jsou látky, které mají po vložení do elektrického pole schopnost tvorby a existence vlastního vnitřního elektrického pole. Tohoto jevu je využito zejména u kondenzátorů, a to ve smyslu schopnosti akumulovat elektrickou energii. [1]

Základní vlastnosti dielektrických materiálů jsou definovány veličinami dielektrických materiálů, které jsou uvedeny v tabulce tab. 1.

Tab. 1: Základní veličiny dielektrických materiálů

základní veličiny	symbol	jednotka
relativní permitivita	ε'	(-)
komplexní permitivita	$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon''$	(-)
vnitřní rezistivita	ρ_v	(Ω m)
povrchová rezistivita	ρ_p	(Ω)
ztrátový činitel	$\text{tg } \delta$	(-)
elektrická pevnost	E_p	(V m^{-1})

1.6.1 Relativní permitivita

Relativní permitivita ε' je definována poměrem kapacity elektrodového systému v prostoru zcela zaplněném příslušným dielektrikem a kapacity stejně uspořádaného elektrodového systému ve vakuu.

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0}, \quad (1)$$

kde C_x je kapacita měřeného kondenzátoru s vloženým dielektrikem a C_0 kapacita geometricky shodného vakuového kondenzátoru. Geometrická kapacita se zpravidla neměří, ale počítá z rozměru kondenzátoru podle vztahu

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S_{ef}}{h}, \quad (2)$$

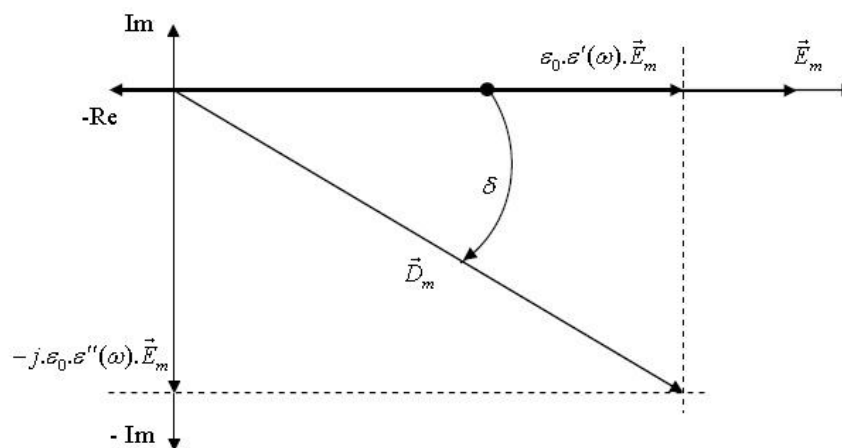
kde ε_0 je absolutní permitivita vakua, S_{ef} je efektivní plocha měřicí elektrody a h je vzdálenost elektrod, resp. tloušťka měřeného materiálu. Efektivní plochu elektrody spočítáme

$$S_{ef} = \pi \frac{(d+c)^2}{4}, \quad (3)$$

kde d je průměr měřicí elektrody a c je vzdálenost mezery mezi měřicí a ochrannou elektrodou. [4]

1.6.2 Komplexní permitivita

Vlastnosti dielektrických materiálů ve střídavém elektrickém poli se vyjadřují za pomoci komplexní permitivity. Komplexní permitivita ε^* je tvořena dvěma složkami. Reálná část komplexní permitivity ε' , která je mírou kapacitního charakteru dielektrik, se označuje jako relativní permitivita. Imaginární část komplexní permitivity ε'' , která je úměrná celkovým dielektrickým ztrátám ve střídavém elektrickém poli, se nazývá ztrátové číslo. [4]



Obr. 2: Grafické zobrazení komplexní permitivity [4]

Komplexní permitivita je veličina závislá na kmitočtu. Vychází z Debyeho teorie

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j \omega \tau}, \quad (4)$$

odtud

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega \tau (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (6)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\omega \tau (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}, \quad (7)$$

kde ε_s je statická permitivita pro $f \rightarrow 0$, ε_∞ optická permitivita pro $f \rightarrow \infty$ a τ je relaxační doba. [4]

1.6.3 Vnitřní rezistivita

Vnitřní rezistivita materiálu se rovná poměru intenzity elektrického pole a proudové hustoty uvnitř vzorku. Měření vnitřní rezistivity se převádí na měření vnitřního odporu. Vnitřní rezistivita se tedy vypočítá z rozměrů vzorku (elektrodového systému) a vnitřního odporu podle vztahu

$$\rho_V = R_V \frac{S_{ef}}{h}, \quad (8)$$

kde R_V je vnitřní elektrický odpor, S_{ef} efektivní plocha měřicí elektrody (3) a h tloušťka materiálu. [4]

1.6.4 Povrchová rezistivita

Povrchová rezistivita materiálu je rovna poměru intenzity elektrického pole a proudové hustoty na povrchu vzorku. Z měřeného povrchového odporu se povrchová rezistivita vypočítá podle vztahu

$$\rho_p = R_p \frac{a}{c}, \quad (9)$$

kde R_p je povrchový elektrický odpor, a obvod efektivní plochy měřicí elektrody a c je vzdálenost mezi ochrannou a měřicí elektrodou. [4]

1.6.5 Dielektrické ztráty

Dielektrické ztráty jsou ztráty energie, které vznikají v dielektrických materiálech účinkem elektrického pole, tj. elektrickou vodivostí a vybranými druhy polarizací. Dielektrické ztráty vznikají po připojení kondenzátoru s technickým dielektrikem ke zdroji elektrického napětí. Připojením střídavého napětí na kondenzátor dojde k tomu, že proud předbíhá napětí o fázový úhel φ , je menší než 90° . Ztrátový úhel δ vyjadřuje míru nedokonalosti každého dielektrika a tvoří doplněk do 90° . Dielektrické ztráty se dělí na vodivostní, polarizační a ionizační ztráty. Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ lze vyjádřit pomocí prvků R , C sériového (viz obr.3a), či paralelního (viz obr.3b) náhradního zapojení dielektrika.

U sériového náhradního zapojení, obr. 3a, se ztrátový činitel vypočítá ze vztahu

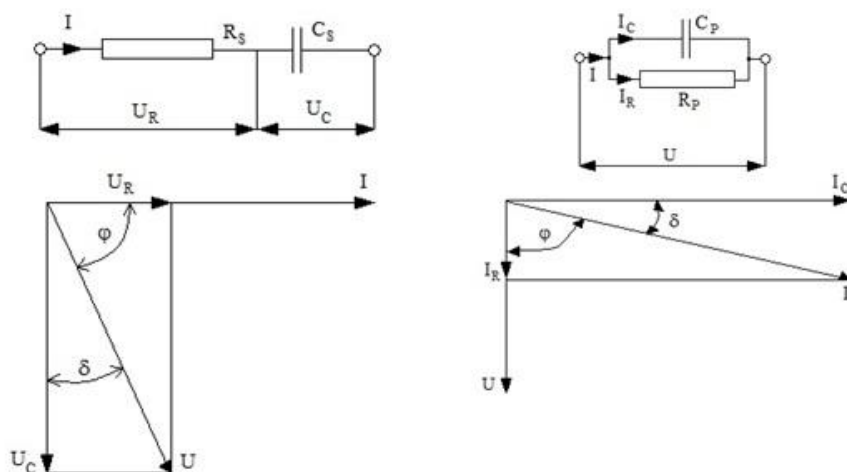
$$\text{tg } \delta = \omega R_s C_s, \quad (10)$$

kde R_S je odpor sériového náhradního zapojení, C_S je kapacita tohoto zapojení a ω je úhlový frekvence.

U paralelního náhradního zapojení, obr. 3b, se ztrátový činitel určí ze vztahu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega R_P C_P}, \quad (11)$$

kde R_P je odpor paralelního náhradního zapojení, C_P je kapacita tohoto zapojení a ω je úhlový frekvence. [4]



Obr. 3a: Sériové náhradní zapojení dielektrik **b:** Paralelní náhradní zapojení [4]

Velikost dielektrických ztrát vyjadřuje:

- ztrátový činitel $\operatorname{tg} \delta$ (-)
- ztrátový úhel δ ($^\circ$)
- ztrátové číslo ε'' (-)

1.6.6 Elektrická pevnost

Každý izolant je působením elektrického pole namáhán. Dosáhne-li gradient elektrického pole v libovolném místě izolantu kritickou hodnotu, vznikne v izolantu výboj, který způsobí vznik dokonale vodivé cesty a průchod elektrického proudu touto cestou. Schopnost látky zachovávat si elektroizolační stav, se nazývá elektrická pevnost, která je určena vztahem

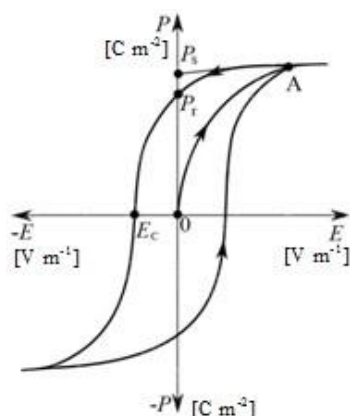
$$E_p = \frac{U_P}{h}, \quad (12)$$

kde U_P je prahové napětí a h je tloušťka izolantu v místě průrazu. [4]

2 Feroelektrické materiály

Feroelektrické materiály jsou podskupinou materiálů dielektrických. Jsou charakteristické svými specifickými vlastnostmi. Obecně jsou tyto vlastnosti určeny strukturou, skupenstvím, stavem látek a chemickým složením.

Nejvýraznější zvláštností feroelektrických materiálů je vysoká hodnota relativní permitivity ϵ' , nelineární závislost polarizace \vec{P} na velikosti intenzity elektrického pole \vec{E} a existence hysterezní smyčky při přepolarizování. Typický průběh prvotní polarizování a hysterezní smyčka jsou zobrazeny na obr. 4. Během prvotní polarizace probíhá změna podle křivky $0 \rightarrow A$. V bodě A již vzorek zcela polarizován. Právě proto roste v silnějších polích polarizace lineárně, stejně jako v paraelektrických materiálech. Je-li intenzita elektrického pole \vec{E} snižována, vektor polarizace nesleduje křivku prvotní polarizace, ale je větší. To je důvodem, proč při $\vec{E} = 0$ zůstává látka částečně polarizována. Velikost \vec{P}_r definuje remanentní polarizaci. Zbytkovou polarizaci odstraníme tak, že přiložíme na vzorek pole opačné orientace o velikosti \vec{E} , nazývané koercitivní pole, případně koercitivní intenzita. Feroelektrické materiály jsou charakteristické svými veličinami \vec{P} , \vec{P}_r a \vec{E} , které jsou závislé na typu použitého materiálu, jeho čistotě, technologii výroby, ale také na podmínkách polarizace, teplotě, tvaru a velikosti vzorku. [5]



Obr. 4: Křivka prvotní polarizace a hysterezní křivka [5]

Hysterezní smyčka svojí plochou definuje velikost tepla, které se uvolní ze vzorku při jednom průchodu smyčkou. Materiály s menším množstvím dielektrických ztrát, jejichž parametr $\text{tg } \delta$, mají užší hysterezní smyčku a tím jsou vhodnější pro

použití, s využitím vyššího přenášení energie, jako například svařování a ultrazvukové čištění. Naopak materiály, které jsou charakteristické vyššími dielektrickými ztrátami, mají svoji výslednou hysterezní smyčku podstatně širší, a proto se s výhodou využívají například jako senzory. Pro nastavení stabilního stavu polarizace musí být materiály polarizovány v elektrických polích větších než E . [5]

2.1 Curieho teplota

Feroelektrické látky jsou charakterizovány teplotou T_C , která se nazývá Curieho teplota, Curierův bod, případně teplotou feroelektrického fázového přechodu. Touto teplotou je oddělován feroelektrický stav od paraelektrického stavu, kde látka není spontánně polarizována. Tyto dva stavy se od sebe liší krystalografickou symetrií. Paraelektrického stavu se dosahuje při vyšších teplotách, než feroelektrického. V okolí teplot blízkých teplotě T_C jsou feroelektrika silně nelineární a hodnota relativní permitivity je vysoká. Při překročení teploty T_C ztrácí látka feroelektrické vlastnosti, dojde k narušení vnitřního uskupení nábojů, což způsobí přerušení spontánní polarizace a snížení relativní permitivity, přičemž toto snížení je způsobeno Curieho – Weissovým zákonem, který se vyjadřuje ve tvaru:

$$\varepsilon' = \frac{C_{CW}}{T - T_C} \quad (13)$$

kde C_{CW} je Curieho – Weissova konstanta charakterizující danou látku a T_C Curieho teplota. [5]

Při teplotách, blízcích se T_C , je feroelektrikum náchylné na působení elektrického, případně magnetického napětí. Proto lze v okolí T_C pozorovat zvláštní teplotní závislost vybraných materiálových vlastností. [5]

Tab. 2: Srovnání Curieho teplot pro různá feroelektrika [5]

Materiál	Curieho teplota T_C (°C)
LiNbO ₃	1195
LiTaO ₃	610
PZT	150 až 360 podle složení
PbZrO ₃	230
PbTiO ₃	490

Při teplotách nižších než T_C je relativní permitivita silně ovlivňována doménovými procesy, které mimo jiné závisí i na defektech struktury krystalu. Nelze

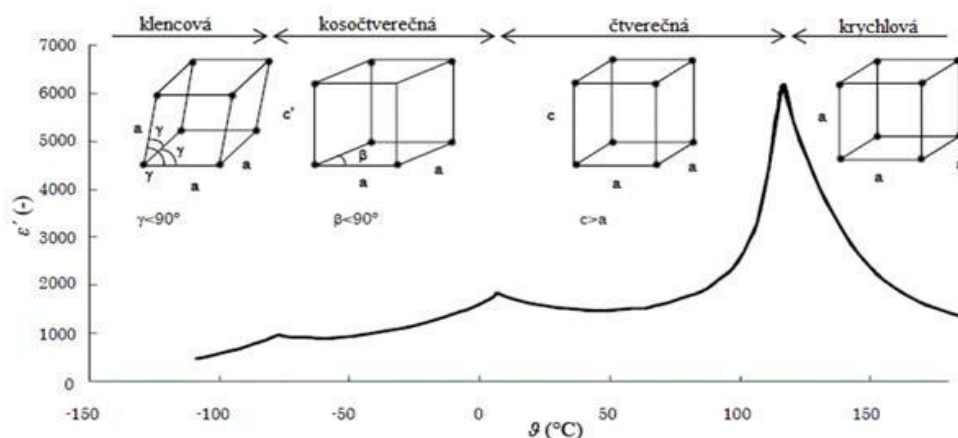
proto udat jakoukoliv obecně platnou teplotní závislost permitivity ve feroelektrické fázi. [8]

Při teplotách blízkých T_C jsou feroelektrické materiály silně dielektricky nelineární. [8]

2.2 Spontánní polarizace

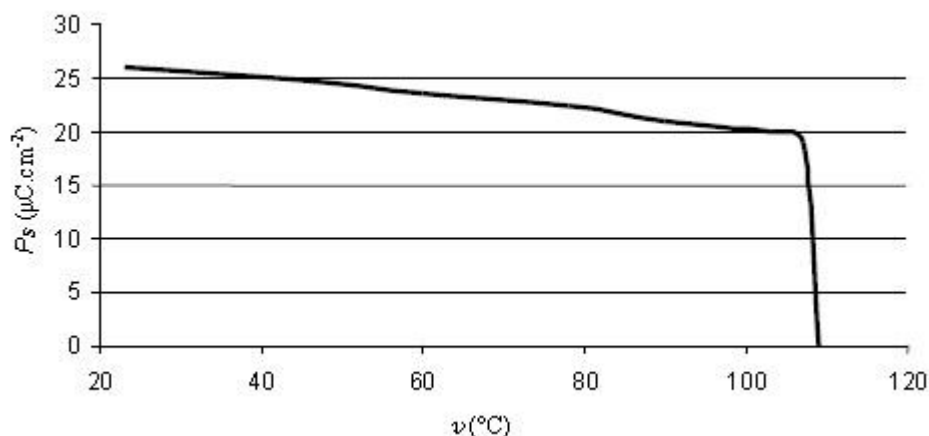
Samovolná, neboli spontánní polarizace, jež je řazena mezi zvláštní polarizace, se objevuje u látek s doménovou strukturou. Důležitou roli u samovolné polarizace má frekvence, teplota a také intenzita elektrického pole. Díky tepelnému pohybu mohou slabě vázané částice bez problémů překonávat potenciálové bariéry mezi jednotlivými polohami. Bez elektrického pole nemůže polarizace nastat. Tepelný pohyb nosičů náboje je neuspořádaný, náhodný a všechny polohy nosičů jsou stejně pravděpodobné, takže nedochází k nerovnoměrnému natočení domén do různých poloh. Přiložením elektrického pole se změní výšky potenciálních bariér natolik, že některé polohy nosičů náboje se stanou energeticky výhodnějšími. Tak lze dosáhnout toho, že rozložení nosičů v jednotce objemu dielektrika je nerovnoměrné a tím vznikne asymetrie a dipólový moment, vytvořeny v jednotce objemu. Získáním dipólového momentu způsobuje přeorientování do směru tohoto pole. Po odpojení elektrického pole se nosiče náboje vrátí do svých původních poloh působením tepelného pohybu. Polarizace je doprovázena ohřevem dielektrik, který je způsoben vzniklými ztrátami energie. Závislost samovolné polarizace na intenzitě vnějšího elektrického pole u feroelektrických látek se graficky znázorňuje jako hysterezní smyčka. [6]

Spontánní polarizace se zvyšující se teplotou klesá a nad Curieho teplotou T_C je rovna nule. Nad Curieho teplotou T_C se látka stává paraelektrickou. Současně přechází z tetragonální (teplota okolí) do kubické krystalografické soustavy (teploty pro $BaTiO_3$ nad $115\text{ }^\circ\text{C}$).



Obr. 5: Změna krystalografické mřížky v závislosti na teplotě [4]

Změnu spontánní polarizace P_s v závislosti na teplotě pro $BaTiO_3$ je zobrazena na obr. 5. Z grafu je patrné, že látka má vlastnosti ferroelektrika do teploty 115 °C a nad touto teplotou jako paraelektrikum. [8]



Obr. 6: Teplotní závislost spontánní polarizace P_s pro $BaTiO_3$ keramiku [7]

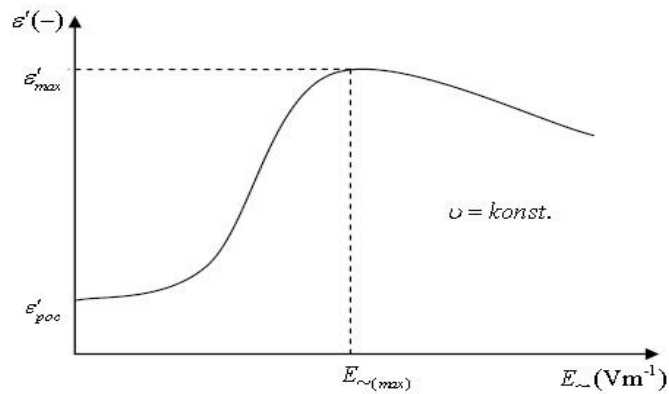
2.3 Součinitel nelinearity

Feroelektrické látky mají dielektrické vlastnosti značně závislé na intenzitě působícího střídavého elektrického pole. Při nízké intenzitě elektrického pole nedochází v soustavě domén ferroelektrik k pohybu doménových stěn, tudíž úroveň polarizace je relativně nízká. Počáteční permitivita ε'_{poc} , kterou lze určit ze vztahu (14) odpovídá také počáteční polarizaci.

$$\varepsilon' = \frac{C_{CW}}{T - T_C}, \quad (14)$$

kde C_{CW} je Curie – Weissova konstanta charakterizující danou látku.

Při zvyšování intenzity elektrického pole dochází postupně k přeskupování doménových hranic. Polarizace ferroelektrika se prudce zvyšuje a stejně tak i relativní permitivita. Při dosažení určité hodnoty intenzity elektrického pole nastane stav nasycení, kdy se domény přepolarizují v celém objemu látky. Po nasycení již další růst intenzity elektrického pole nezpůsobí žádné další zvýšení polarizace. Typický průběh závislosti $\varepsilon' = f(E)_{vkonst}$ ferroelektrik je zobrazen na obr. 6. Na průběhu je zjevné maximum permitivity ε'_{max} při intenzitě elektrického pole $E_{(max)}$.



Obr. 7: Průběh závislosti $\epsilon' = f(E)_{\omega konst.}$ [1]

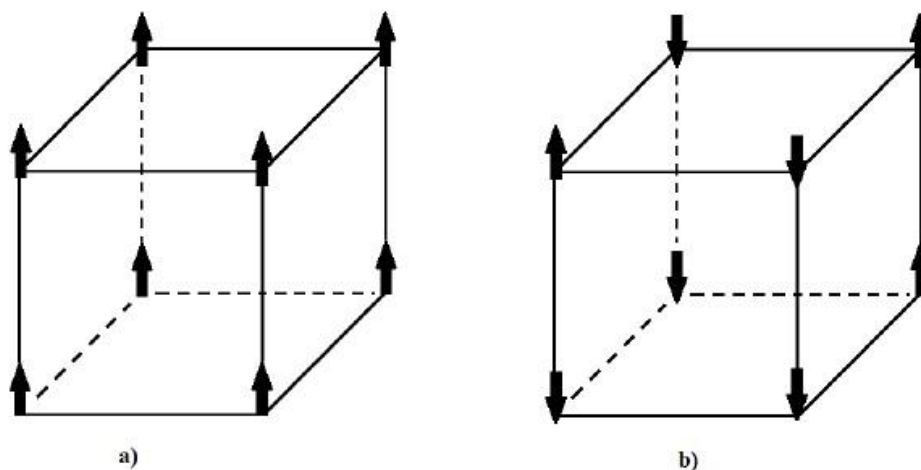
Velikost změny relativní permitivity při změnách intenzity elektrického pole definuje součinitel nelinearity

$$K = \frac{\epsilon'_{max}}{\epsilon'_{poc}}, \quad (15)$$

Součinitel nelinearity K může u feroelektrik dosáhnout hodnoty až 100. Součinitel nelinearity je závislý na teplotě, protože jsou na teplotě závislé i hodnoty permitivity ϵ'_{max} a ϵ'_{poc} , stejně tak i plocha E_{max} .

2.4 Antiferoelektrické materiály

Feroelektrické látky jsou typické spontánním paralelním uspořádáním dipólů, jež tvoří dipólový moment, viz obr 7a. Antiferoelektrika jsou látky, ve kterých jsou dipóly uspořádány antiparalelně, viz obr 7b, a nevytvářejí tak výsledný dipólový moment krystalu. Proto u nich taky nelze sledovat hysterezní smyčku. V mnoha ohledech jsou si však feroelektrika s antiferoelektriky podobná. Existuje u nich fázový přechod mezi paraelektrickým a antiferoelektrickým jevem. Symetrie antiferoelektrické fáze umožňuje existenci piezoelektrického stavu. Mezi nejznámější antiferoelektrika patří $NaNbO_3$ nebo $PbZrO_3$. [8]



Obr. 8a: paralelní b: antiparalelní dipólové uspořádání v kubické mřížce [8]

2.5 Elektrety

Elektrety jsou v současné době označovány hlavně trvale polarizované dielektrické materiály. Princip přípravy elektretů poprvé popsal Eguchi. Zjistil, že druhy pryskyřic a vosků, které ztuhnou v dostatečně silném elektrickém poli, zůstanou po ochlazení a odstranění elektrického pole polarizovány. Dlouhodobé sledování prokázalo, že polarizace se v průběhu času zmenšuje až na nepodstatnou hodnotu. Trvalejší polarizace lze dosáhnout za využití následujících jevů: přiložením vlastních nosičů náboje uvnitř dielektrických materiálů, orientací trvalých dipólů molekul a injekcí nosičů náboje z vnějšího prostředí. [9]

Orientace trvalých dipólů molekul může být realizována pouze u polárních dielektrických materiálů a byla využita už Eguchiem. Přerozdělení vlastních nosičů náboje vně dielektrických materiálů je podmíněno dostatečně velkou koncentrací nosičů v materiálech. Poslední z výše uvedených jevů, injekce nosičů náboje z vnějšího prostředí, je nejvhodnější pro nepolární dielektrické materiály a nyní patří mezi nejpoužívanější. Elektrety z makromolekulárních látek jsou nejčastěji vyráběny jako fólie. Fólie jsou průchodem mezi deskovými elektrodami zpolarizovány. Na elektrody je přivedeno napětí vytvářející elektrické pole odpovídající intenzity v prostoru mezi deskami. Polarizace probíhá za zvýšených, ale také za běžných pokojových teplot. Růst teploty usnadňuje orientaci dipólů molekul i elektrodifúzi. Vnější elektrické pole vyvolává slabší injekci nosičů náboje z elektrod a také vzduchové mezery do povrchové vrstvy fólie. U polarizace při pokojové teplotě, je jejím hlavním zdrojem injekce nosičů náboje a to je důvodem, proč musí být použito silnější elektrické pole, než u polarizace za tepla. Během toho je třeba zamezit vzniku výbojů, které jsou příčinou vzniku eroze na povrchu polarizované fólie. Tomu se zabrání vytěsněním vzduchové mezery mezi povrchem fólie a elektrod. Největší

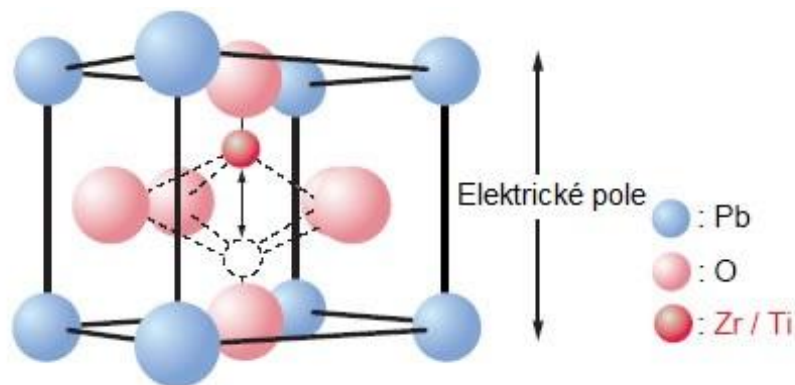
uplatnění dosáhly fóliové elektrety při výrobě elektromechanických měničů jako mikrofony. [9]

2.6 PZT Keramiky

PZT keramiky jsou keramiky na základě tuhých roztoků oxidů a to olova *Pb*, zirkonu *Zr* a titanu *Ti*. Mezi nimi jsou nejčastěji používány sloučeniny:

- titaničitan barnatý – BaTiO_3
- titaničitan olova – PbTiO_3
- zirkoničitan olova – PbZrO_3
- niobát lithia – LiNbO_3

Tyto materiály jsou známy přibližně od padesátých let 20. století a označovány jako PZT keramika. Zvláště intenzivně byly studovány v šedesátých letech 20. století a od té doby jsou pro dobré materiálové parametry a příznivou cenu využívány v mnoha aplikacích. Řadí se mezi nejvýznamnější průmyslově vyráběnou feroelektrickou keramikou. S ohledem na to, že feroelektrické vlastnosti PZT keramiky zaručují její piezoelektrické vlastnosti, může být tato keramika využita k přímému převodu elektrického pole na mechanickou deformaci a opačně. [6]



Obr. 9: Perovskitová struktura PZT keramiky [11]

V současné době je PZT keramika jedním z nejužívanějších piezoelektrických materiálů. Největší část dostupných PZT keramik na trhu je založena na perovskitové struktuře typu ABO_3 , u níž je takové uspořádání, že rohy jsou navzájem propojeny většími kationty *Ba*, *Pb*, *Ca*, *Na* a další tvoří kubickou strukturu *A* a ve středu každé stěny krychle je obsažen iont oxidu. Uprostřed tohoto osmistěnu je umístěn menší kationt *B*, a to konkrétně *Ti*, *Zr*, *Nb*, *Sn*. Sloučeniny, jako jsou titaničitan olova, titaničitan barnatý nebo zirkoničitan olova jsou předmětem dlouhodobého zkoumání

pro jejich velký teplotní rozsah, v němž vykazují feroelektrické vlastnosti. Použitá perovskitová struktura dále umožňuje mnohé záměny atomových prvků a to ve svém důsledku znamená mnoho sloučenin, které lze v praxi využít jako například $(Pb, Sr)(Zr, Ti)O_3$ nebo $(Ba, Sr)TiO_3$ a jiné. [11]

2.6.1 Vlastnosti PZT keramiky

Jakoukoliv piezoelektrickou keramiku lze považovat před polarizací za izotropní materiál, polarizací získá polární symetrii. Materiálové koeficienty elektromechanických vlastností (elastické s , piezoelektrické d_p a dielektrické ϵ) jsou anizotropní, což znamená, že mají odlišné hodnoty v různých směrech vzhledem ke směru polarizace. Chemické složení PZT keramik je modifikováno nepatrným množstvím příměsí. Za pomoci těchto příměsí lze výrazně ovlivnit materiálové vlastnosti keramiky. Avšak i při volbě příměsí se musí dbát v potaz vzájemné ovlivnění vlastností, aby příznivá změna jedné vlastnosti neovlivnila nepříznivě vlastnost druhou námi požadovanou vlastnost. Mezi nejvýznamnější příměsí PZT keramik patří atomy lanthanu, které pak tvoří zvláštní typ keramiky, který je označován jako PLZT keramika. Ta je průhledná a intenzitou elektrického pole lze ovlivňovat intenzitu procházejícího světla. Tohoto jevu se dá využít například u ochranných přileb personálu letectva, řeší ochranu před slunečnými paprsky. Dalšími příměsemi mohou být atomy železa, stroncia nebo niobia [6].

2.6.2 Výroba PZT keramiky

Keramika je vyráběna na principu práškové metalurgie. Proces začíná mletím surovin, jako jsou oxidy PbO , ZrO_2 , TiO_2 ve stechiometrickém poměru podle požadovaného chemického složení, v kulových mlýnech, kde se složky promísí na úrovni jednotlivých zrn materiálu. Následuje tzv. kalcinace, při níž se uvolní voda ze surovin a proběhne chemická reakce na tuhý roztok. Následuje další mletí na velikost zrn přibližně jednoho až deseti milimetrů. Po přidání organického pojiva je již připravena surovina pro formování keramických dílů.

Mísení prášků může být provedeno dvěma způsoby, v suchých, nebo ve vlhkých kulových mlýnech. Obě metody mají své výhody a nevýhody. Mísení ve vlhkých kulových mlýnech je rychlejší, ale nevýhodou je nutnost přidání dalšího kroku procesu, a to odstranění kapaliny. Další bod procesu je přidání ethanolu a stabilizovaného oxidu zirkoničitého, který je použitý k redukování rizika znečištění. Kalcinace je rizikový krok ve výrobě PZT keramik. Během tohoto kroku se tvoří perovskitová struktura. Důležité je odstranit organické, vodní nebo jiné nečistoty po

procesu mísení. Po kalcinaci se přidá pojivo a následná směs se tvaruje, nejčastěji pomocí suchého tlaku, odléváním nebo vytlačováním se vytváří jednoduché tvary. Následně se jednotlivé díly spékají, umístí se do forem a vypálí se. Během spékání PZT keramik vzniká problém v nestálosti PbO okolo $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. K minimalizaci tohoto problému se PZT vzorky spékají v blízkosti olověného zdroje např. $PbZrO_3$ a umísťují se do uzavřených kelímků. Spékání lze provádět při teplotách v rozmezí 1200 až $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně je možné keramiku strojově opracovávat běžnými metodami, jako jsou broušení na plocho i na kulato, řezání, vrtání např. diamantovými nástroji. Piezoelektrické vlastnosti se získávají polarizací v oleji, který má větší elektrickou pevnost než vzduch při pokojové, či zvýšené teplotě. Zbytky oleje jsou čištěny organickými rozpouštědly, nebo v ultrazvukových myčkách. [7]

2.7 Aplikace feroelektrických materiálů

Piezoelektrická keramika PZT je významným, hojně používaným, elektronickým materiálem pro aplikace v „chytrých“ senzorech, generátorech ultrazvuku, aktuátorech a převodnicích. Řadí se mezi nejvýznamnější vyráběnou feroelektrickou keramiku s výbornými materiálovými vlastnostmi. Dále je významným materiálem pro automatizaci a regulaci. [6]

2.7.1 Kondenzátory

Kondenzátor se skládá z dielektrika vloženého mezi dvě elektrody. Kapacita kondenzátoru je pak dána vztahem:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{h} \quad (16)$$

kde ε_r je relativní permitivita konkrétního materiálu, ε_0 je permitivita vakua, S je plocha elektrod a h je vzdálenost mezi elektrodami.

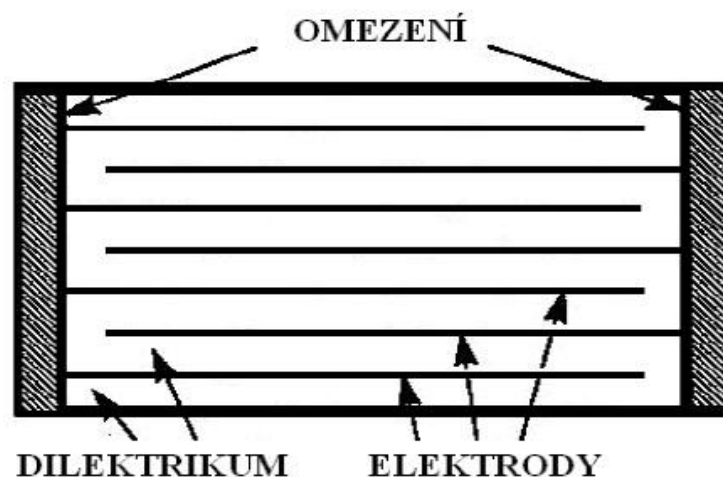
Pro vytvoření vysokokapacitního kondenzátoru je nutné vložit mezi elektrody kondenzátoru materiál s vysokou relativní permitivitou, zvětšit aktivní plochu elektrod a snížit tloušťku kondenzátoru. PZT keramika na bázi $BaTiO_3$, kde hodnota relativní permitivity odpovídá $15\ 000$, je založena na perovskitové struktuře. Permitivita těchto keramik je mnohonásobně vyšší, než klasických keramických a polymerních materiálů, přičemž relativní permitivita běžných keramik dosahuje hodnoty v rozmezí 5 až 10 jednotek. Během výroby keramik pro kondenzátory řeší výrobce problém, jak dosáhnout vysoké permitivity v oblasti teplot, při jakých kondenzátory nejčastěji

pracují, což je teplota okolo 23 °C. Právě u titaničitanu barnatého lze atomy barya zaměnit například stronciem. Takto upravenou sloučeninou vznikne tuhý roztok z x molárních dílů $SrTiO_3$ a $1-x$ molárních dílů $BaTiO_3$. U tohoto systému pak dochází k posunu Curieho teploty k nižším hodnotám, přičemž teplotní charakter závislosti relativní permitivity je nezměněn a $SrTiO_3$ je označován jako posunovač. Nevýhodou těchto kondenzátorů je velká teplotní závislost na kapacitě.

Vícevrstvý kondenzátor *Multi Layer Capacitor* je složen z několika vrstev dielektrik a elektrod. Elektrody jednotlivých vrstev jsou zapojeny paralelně. Potom platí vztah

$$C = n \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{h} \quad (17)$$

kde n je počet jednotlivých vrstev, ε_r je relativní permitivita konkrétního materiálu, ε_0 je permitivita vakua, S je plocha elektrod a h je vzdálenost mezi elektrodami. Při návrhu vícevrstvého kondenzátoru se výrobce snaží udržet co nejnižší tloušťku dielektrické vrstvy, $< 20\mu\text{m}$. Právě kombinace úzké tloušťky dielektrické vrstvy a vysoké relativní permitivity titaničitanu barnatého umožňuje konstruovat kondenzátory s vysokou kapacitou a relativně malými rozměry [7].

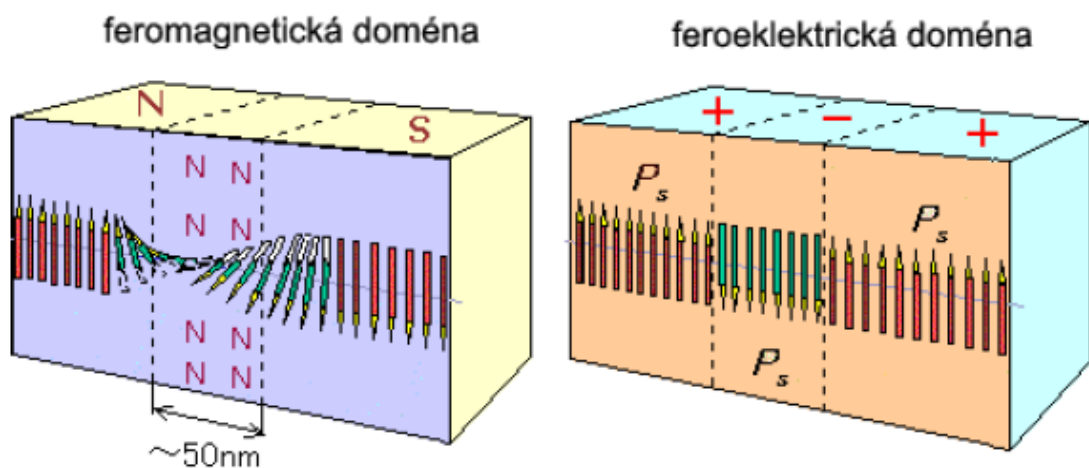


Obr. 10: Struktura vícevrstvého kondenzátoru [7]

2.7.2 FRAM paměti

Prvotní princip ukládání dat spočíval v záznamu na magnetický povrch disketové jednotky. Pro větší kapacity se používají pevné disky Hard Disk, zařízení, které je tvořeno vrstvou feroelektrického materiálu. Data se zaznamenávají pomocí

změn magnetického toku na vrstvu feromagnetického materiálu. V dnešní době už dosahují feromagnetické materiály hustotu záznamu na hranici svých možností, která je dána jejich vnitřní strukturou. Záznamová kapacita a zároveň její minimální velikost zmagetované domény je omezena fyzikálními vlastnostmi materiálu. Směr magnetizace se mezi dvěma opačně magnetizovanými doménami mění postupně, ale přechod se nemění skokově a toto omezuje hustotu záznamu. Tento problém řeší ferroelektrické materiály, kde přechod mezi dvěma polarizovanými doménami probíhá skokově. Díky této změně přechodu se zvyšuje hustota záznamu. U feromagnetických materiálů se hranice dvou polarizovaných domén nazývá *Blochova stěna* a je přibližně 50 nm velká. U ferroelektrických materiálů se tento jev nevyskytuje a dvě opačně polarizované domény jsou těsně u sebe [13].



Obř. 11: Odlišna polarizace feromagnetických a ferroelektrických materiálu [13]

Polovodičové paměti, jako jsou dynamické paměti s libovolným přístupem *DRAM* (*Direct Random Access Memories*) a statické paměti s libovolným přístupem *SRAM* (*Static Random Access Memories*) v současné době převládají na trhu paměťových jednotek. Jejich nevýhodou je, že jsou *voltaické* (napěťové), tj. uložené informace se ztratí při výpadku napájení. Energeticky nezávislé (*non-voltaické*) paměti jsou v současné době k dispozici a jejich součástí jsou doplňkové polovodiče oxidu kovu *CMOS* s bateriovým zálohováním a dále elektricky vymazatelné pouze pro čtení paměti *EEPROM*. Tyto energeticky nezávislé paměti jsou stále velmi drahé. Hlavními výhodami, které nabízejí ferroelektrické paměti s libovolným přístupem *FRAM* (*Ferroelectric Random Access Memories*) jsou *non-voltaické* a radiačně odolné, kompatibilní s *CMOS* a *GaAs* obvody, s vysokou rychlostí, až 30 ns doba cyklu pro čtení / mazání / přepis a vysoká hustota zápisu, $4 \mu\text{m}^2$ velikost buňky. [7]

Jak bylo již zmíněno, feroelektrické materiály spontánně polarizované se chladí pod Curieho teplotou T_c . Intenzita a směr polarizace může být obrácená použitím vnějšího elektrického pole. *FRAM* paměť je vyrobena z feroelektrických tenkých vrstev s využitím feroelektrického jevu pro ukládání dat. [7]

Data jsou uložena v lokalizované polarizaci v mikroskopických oblastech feroelektrických tenkých vrstev. *FRAM* paměť je *non-voltaická*, protože polarizace zůstává ve stejném stavu po odstranění napětí, vzhledem k tomu, že feroelektrika mají nelineární hysterezní křivku a tedy schopnost udržení stavu centrálního atomu i po odpojení napájecího napětí a bez nutnosti je pravidelně obnovovat pomocí napájení. Vysoká stálost *FRAM* paměti umožňuje použití těchto výrobků obsahujících tyto materiály v drsném prostředí, jako je například vesmír. [7]

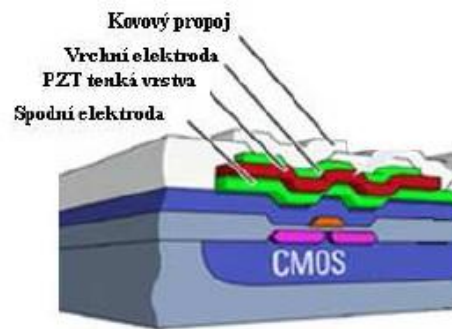
Paměti *FRAM* jsou vyrobeny na stejném principu jako *CMOS* technologie. Hlavní tenká vrstva feroelektrického materiálu je nanášena na základní vrstvu *CMOS* a vložena mezi dvě elektrody. [7]

Tam jsou některé kritické parametry zpracování, které je třeba brát v úvahu při zhotovení feroelektrických tenkých vrstev. Koercitivní E_c a zbytková polarizace P_r upravují hysterezní chování feroelektrických materiálů. PZT film tenké vrstvy je používány pro *FRAM* paměti díky své široké škále spínacích charakteristik neboli hysterese získaných změnou složení a způsob depozice. Proto musí být zvoleny v závislosti na požadovaných vlastnostech. Tloušťka filmu by měl být malá, aby se minimalizovalo spínací napětí. U filmů typu PZT o tloušťce 200 až 300 nm může být realizováno přepínání až na úrovni 5 V. Rozhraní mezi podkladem a PZT filmem by měla být minimalizována a snížit tak vznik *non-feroelektrické* oblasti na rozhraní. Spodní elektroda materiálu nesmí reagovat s PZT filmem při vysokých teplotách depozice tenkých vrstev. [7]

Pro dobrý výkon zařízení by feroelektrické tenké vrstvy měly splňovat určité požadavky. *FRAM* paměť funguje na základě spínané polarizace, feroelektrické materiály mohou mít velkou zbytkovou polarizaci P_r a malé koercitivní pole E_c . Pro jejich získání, PZT složení a mikrostruktury tenkých vrstev, musí být optimalizovány. Jedním z problémů s feroelektrickými paměťmi je tendence ke ztrátě schopnosti ukládání dat po určitém počtu cyklů čtení / zápis. Tento jev je nazýván únava. PZT tenký film *FRAM* paměti může vydržet 10^{12} cyklů, ale únavová odolnost 10^{15} cyklů je požadována v případě, že *FRAM* paměti mají nahradit polovodičové paměti úplně. Doba schopnosti feroelektrické paměti držet uložené informace (bez přepínání) se nazývá retence. Stárnutí polarizace v čase by mělo být nízké a udržení by mělo být alespoň několik let. [7]

Vyhlídky na *FRAM* paměti, nahrazující polovodičové v blízké budoucnosti, jsou velmi reálné. Velké množství práce, které je nutné udělat pro získání optimálního

složení a mikrostruktury tenkých vrstev PZT a prostudovat interakce filmu PZT s materiálem elektrody. Zařízení pro ukládání dat musí být spolehlivá. [7]



Obr. 12: FRAM paměť a její průřez [12]

3 Experimentální část

Sledování vlivu teploty na vlastnosti feroelektrických materiálů je podmíněno sestavením vhodného pracoviště, jehož pomocí může být snímána teplotní a frekvenční závislost složek komplexní permitivity na předložených vzorcích. Zkušební vzorky byly poskytnuty Ústavem elektrotechnologie, Fakultou elektrotechniky a komunikačních technologií, původem jsou z Výzkumného ústavu elektrotechnické keramiky Hradec Králové. Zkoumané vzorky mají kruhovitý tvar s napařenými stříbrnými elektrodami a jsou opatřeny vývody pro zapojení do elektrického obvodu. Experiment byl tedy realizován využitím dvuelektrodového systému. Předložených vzorků bylo pět stejné velikosti, jak je uvedeno v tab. 3.

Tab. 3: Tabulka rozměrů měřených vzorků

Číslo a označení	Průměr d [mm]	Tloušťka h [mm]	C_0 [pF]
1. 100 % BaTiO ₃	20,15	2,25	1,254
2. 90 % BaTiO ₃ + 10 % SrTiO ₃	20,15	2,25	1,254
3. 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	20,15	2,25	1,254
4. 70 % BaTiO ₃ + 30 % SrTiO ₃	20,15	2,25	1,254
5. 60 % BaTiO ₃ + 40 % SrTiO ₃	20,15	2,25	1,254



Obr. 13: Experimentální vzorky na vyrobeném přípravku

3.1 Navržené pracoviště

Pracoviště použité v experimentální části bylo navrženo a sestaveno z několika základních měřicích přístrojů a zařízení. Základ pracoviště tvoří automatický RLC-metr Agilent E4980A (viz obr. 14) propojený prostřednictvím LAN rozhraní do vnitřní laboratorní sítě, resp. do internetu, za účelem možnosti aplikace vzdáleného přístupu k laboratornímu pracovišti.

K teplotní stabilizaci zkoumaných materiálů slouží olejová lázeň s termostatem E20 (viz obr. 15), firmy MEDINGEN, umožňující měření od teploty okolí do 150 °C. Horní hranice intervalu je omezena použitým způsobem vytvoření spojů mezi zkoumaným vzorkem feroelektrického materiálu a měřicí technikou.

K nastavení hodnot nižších než teplota okolí a jejich ustálení byl použit kryostat T200 (viz obr. 16), taktéž firmy MEDINGEN. Jeho pomocí bylo dosaženo teploty až mínus 20 °C, krátkodobě i nižších.

Měřicí zařízení je spojeno s osobním počítačem. Ovládání pracoviště je zajištěno naprogramováním řídicí a obslužné aplikace s využitím software VEE Pro a tabulkového editoru MS Excel.



Obr. 14: RLC metr Agilent E4980A [14]

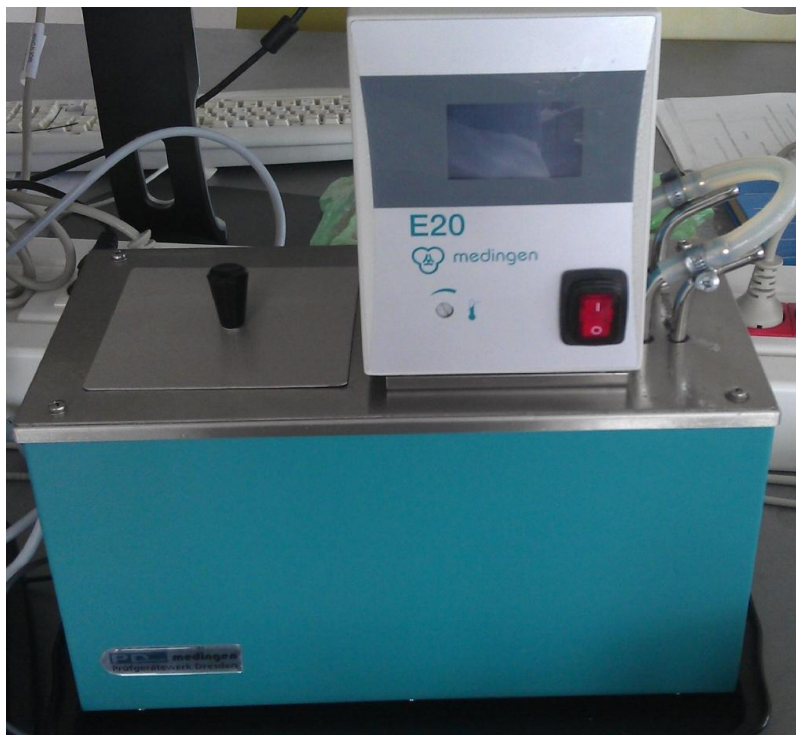
3.1.1 Termostat MEDINGEN E20

Při měření charakteristických vlastností vzorků v teplotním rozsahu 40 až 150 °C byl použit termostat MEDINGEN E20 (viz obr. 15), zapojený pomocí sériového portu COM do LAN brány Agilent E5810A a přes toto rozhraní připojen k osobnímu počítači. Laboratorní zařízení firmy LABORTECHNIK MEDINGEN se skládá z nerezové vany, externího i interního teplotního čidla a ponorného termostatu, na čelní straně vybaveného dotykovým displayem pro ruční ovládání. Termostat MEDINGEN E20 umožňuje také výše popsané ovládání formou vzdáleného přístupu přes internet. Aktuální teplota byla snímána pomocí interního teplotního čidla

a zaznamenávána do tabulky. Vzhledem ke skutečnosti, že termostat nebyl propojen s externím chladicím systémem pro odvod tepla, bylo možno pracovat v teplotním rozsahu 40 až 150 °C. I když se vzorky samovolně ochladily na teplotu okolí (cca 24 °C), měření v rozsahu teploty okolí až 40 °C bylo velmi obtížné vzhledem k přehřívání lázně a pomalému temperování vzorků feroelektrické keramiky. Měření v teplotním rozsahu -20 až 40 °C bylo realizováno prostřednictvím kryostatu MEDINGEN T200.

Technická data uváděná výrobcem:

Pracovní teplotní rozsah	30 až 200 °C (krátkodobě až 250 °C)
Pracovní teplotní rozsah (s externím chlazením)	- 60 až 200 °C (krátkodobě až 250 °C)
Teplotní stabilita (při 70°C ve vodě)	± 0,01 K
Nastavení teploty	digitální, dotykový panel
Topný výkon	1800 W
Teplotní senzor	Pt 100, linearizované
Rozhraní	RS 232 (V. 24)
Externí senzor	port pro Pt 100
Napájení	230 V/50 Hz



Obr. 15: Termostat E20 od firmy MEDINGEN

3.1.2 Kryostat MEDINGEN T200

Pro měření při teplotách nižších než teplota okolí byl použit kryostat T200 (viz obr. 16.) Jedná se o laboratorní techniku od firmy LABORTECHNIK MEDINGEN, vybavenou nerezovou vanou o celkovém objemu 22 litrů, podlahovou jednotkou a výkonným chladicím zařízením. Pomocí kryostatu bylo možno ochladit vzorky na teplotu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zkoušky probíhaly od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž navazovaly na předchozí měření, směrem k nule a do záporných hodnot. Teplotní stabilizace nebyla tak přesná, jak se předpokládalo na základě zkušeností s termostatem MEDINGEN E20 a jak vyplývá z dokumentace. Měřené vzorky podléhaly změnám teploty relativně rychle a to se projevilo na výsledcích měření především v oblasti Curieho teploty, v níž malé změny teploty vyvolávají značnou změnu kapacity, resp. relativní permitivity. Kryostat komunikoval s osobním počítačem pomocí LAN brány Agilent E5810A, se kterou byl propojen sériovým portem COM.

Technická data uváděná výrobcem:

Pracovní teplotní rozsah	-30 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s T200)
Teplotní stabilita (při $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve vodě)	$\pm 0,01\text{ K}$
Nastavení teploty	digitální, dotykový panel
Topný výkon	1800 W
Teplotní senzor	Pt 100, linearizované
Rozhraní	RS 232 (V. 24)
Čerpadlo – max. průtok	tah: 8 l/min
Chladicí výkon (při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$)	500 W



Obr. 16: Kryostat T200 od firmy MEDINGEN

V obou případech byl, jako medium pro teplotní stabilizaci vzorků, použit biologicky odbouratelný transformátorový olej Midel 7131 čiré, lehce nažloutlé barvy.



Obr. 17: Navržené pracoviště

3.2 Postup měření

Po sestavení pracoviště pro analýzu vlastností zkoumaného materiálu, propojení všech prvků obvodu s osobním počítačem pomocí LAN sítě a naprogramování aplikace Agilent VEE Pro, v níž byl mimo jiné nastaven frekvenční rozsah měření 20 Hz až 2 MHz, pro celou teplotní oblast experimentu. Teplotní rozsah byl volen 40 až 150 °C a 40 až -20 °C. Poté byly vzorky na přípravku vytvořeném z PTFE (polytetrafluorethylenu) vloženy do olejové lázně a postupně ohřívány, v rozsahu 40 až 150 °C skokově po 2 °C, přičemž byla vždy ponechána časová prodleva pro ustálení teploty a dostatečné prohřátí vzorků v délce 5 minut, volená vzhledem k rychlosti ohřevu olejové lázně ponorným termostatem Medingen E20. Sledovaná data, kapacita a ztrátový činitel ve frekvenční a teplotní oblasti, byla snímána automatickým RLC – metrem a zapisována do tabulkového procesoru MS Excel.

Dále byl pro potřeby měření při nižších teplotách nahrazen termostat Medingen E20 kryostatem Medingen T200 a měření pokračovalo v rozsahu 40 až -20 °C v teplotních krocích 5 °C, přičemž teplotní stabilizace byla nastavena na 5 minut. Veškeré výstupní soubory, které byly v průběhu experimentu vytvořeny, jsou obsaženy na CD-Romu, jež je přílohou diplomové práce.

3.3 Výpočet složek komplexní permitivity

Předmětem měření bylo stanovení změn složek komplexní permitivity, tedy relativní permitivity a ztrátového činitele, ve frekvenční a teplotní oblasti.

Relativní permitivita se stanoví z kapacity měřeného dielektrika, rozměrů elektrodového systému a absolutní permitivity vakua podle vztahu (18)

$$\varepsilon' = \frac{C_X}{C_0}, \quad (18)$$

kde C_0 je geometrická kapacita získá podle vztahu (19)

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi d^2}{4h}, \quad (19)$$

kde d je průměr vzorku a h jeho tloušťka, jak je uvedeno v tab. 3.

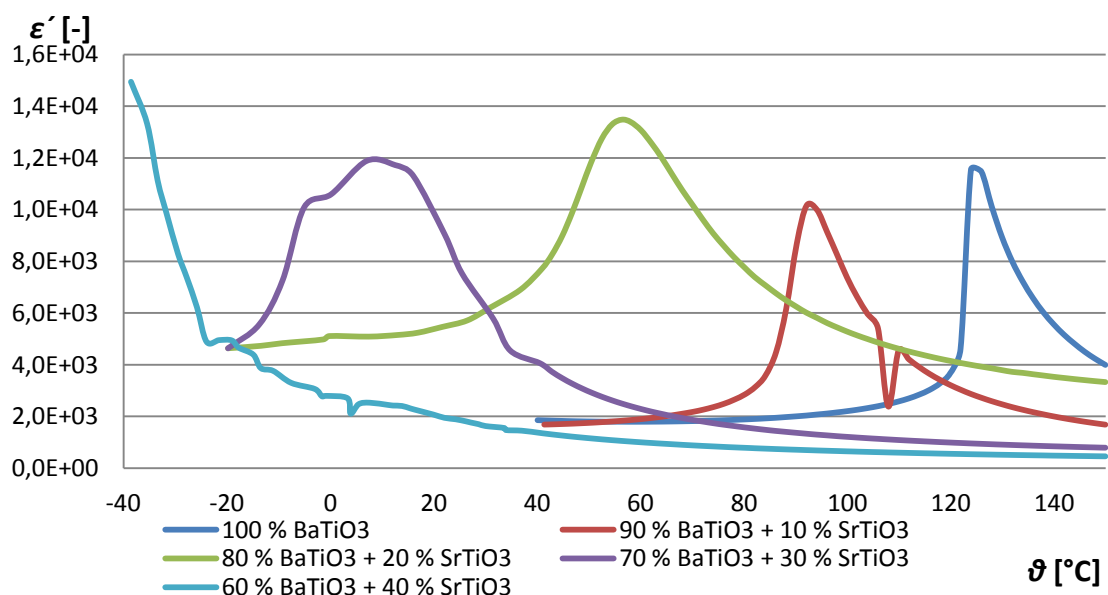
Ztrátové číslo, jež je imaginární složkou komplexní permitivity, se vypočítá (20)

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta, \quad (20)$$

přičemž komplexní permitivita je dána vztahem (21)

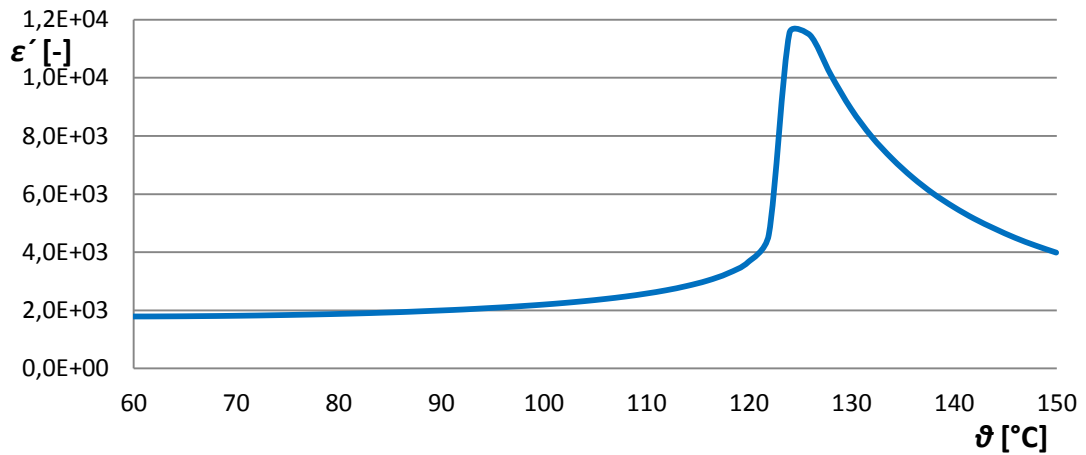
$$\varepsilon^* = \varepsilon'(1 - \operatorname{tg} \delta). \quad (21)$$

3.4 Grafické zobrazení výsledků měření

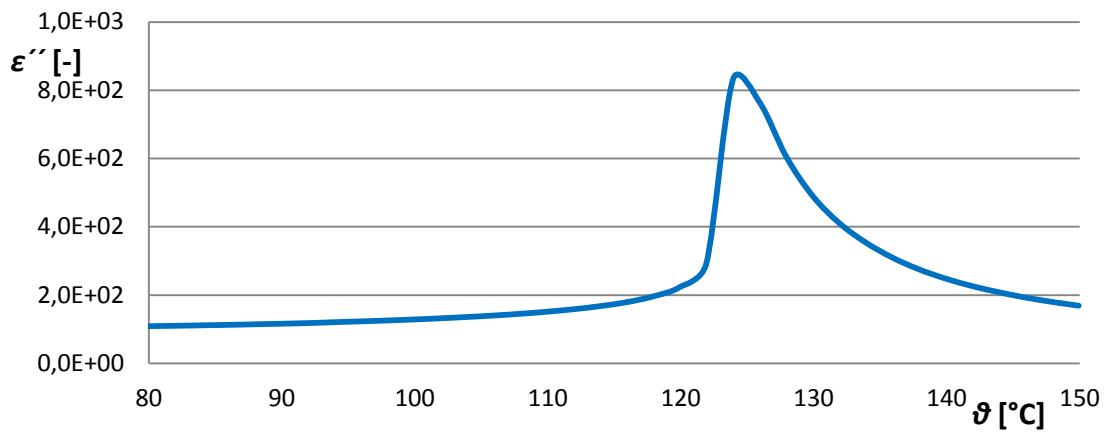


Obr. 18: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro všechny zkoumané vzorky a určení jejich T_C

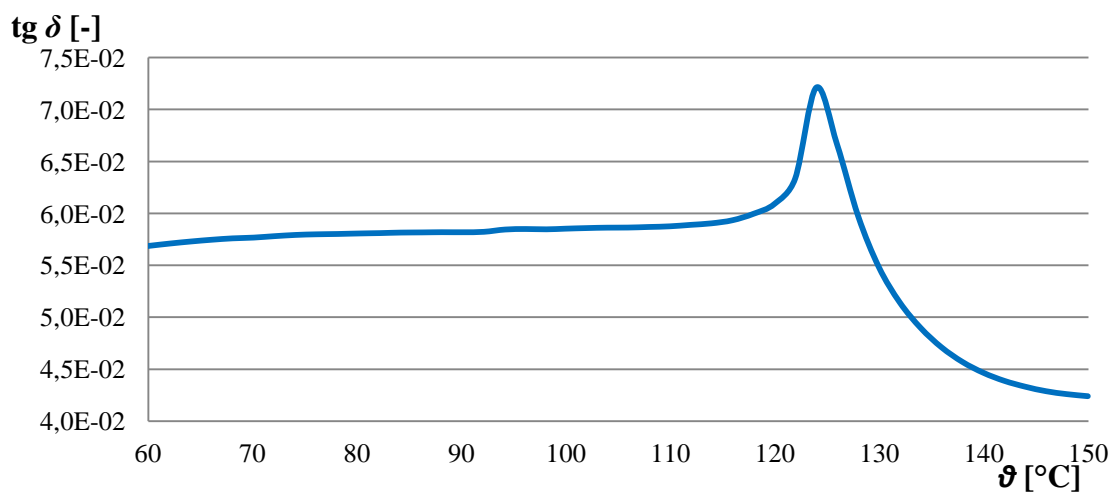
3.4.1 Grafické zobrazení teplotních závislostí



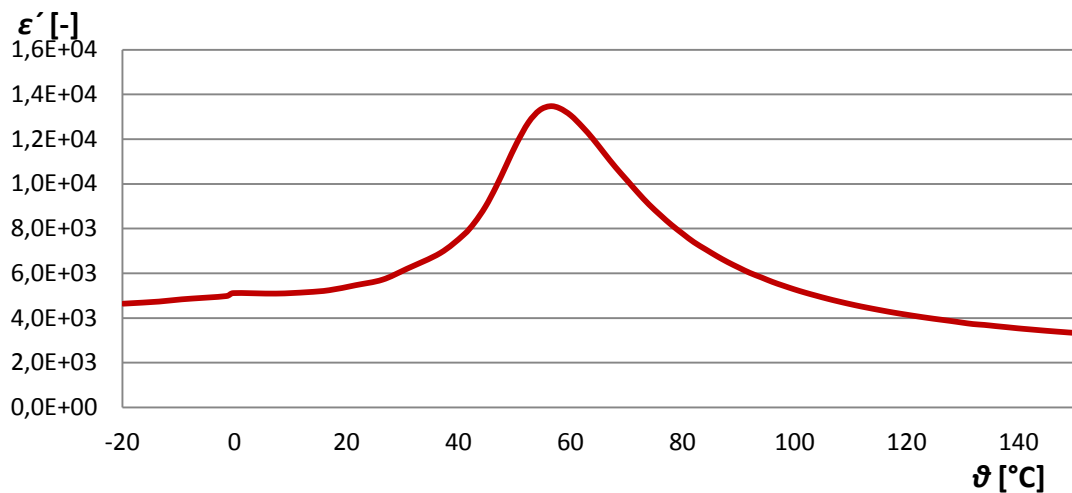
Obr. 19: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 100 % BaTiO₃



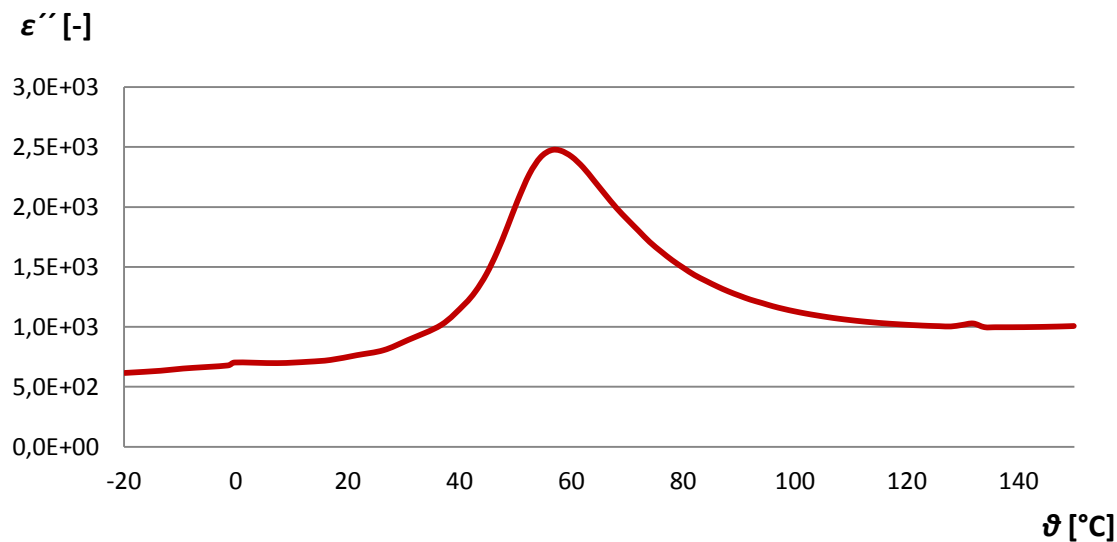
Obr. 20: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 100 % BaTiO₃



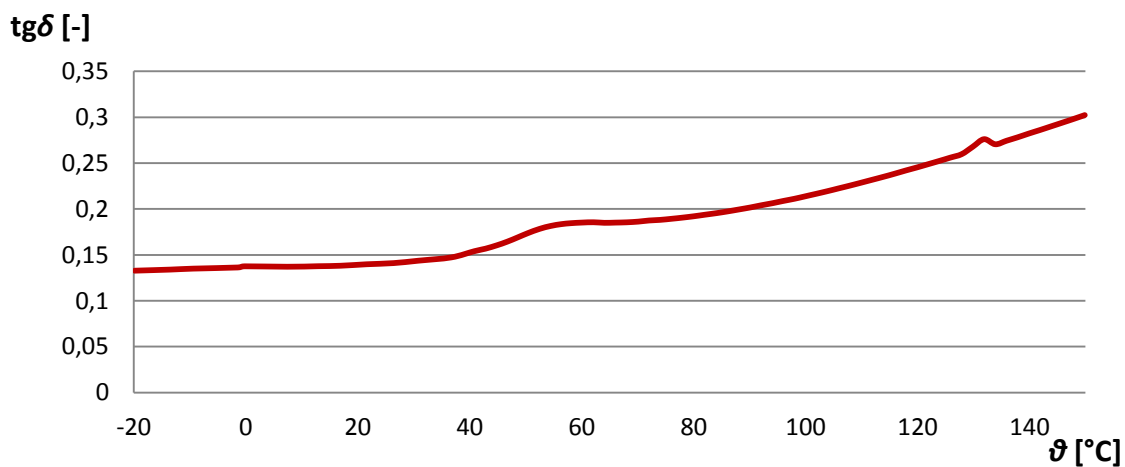
Obr. 21: Graf závislosti ztrátového činitele na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 100 % BaTiO₃



Obr. 22: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

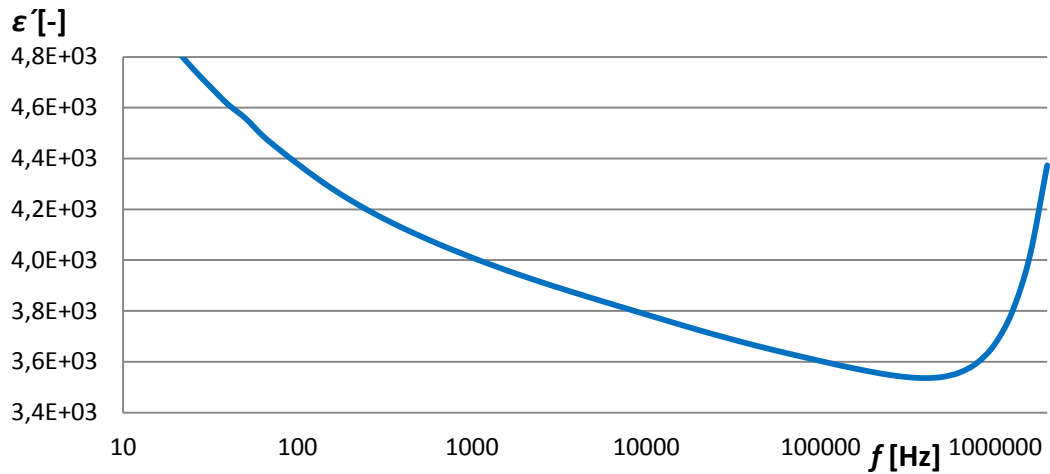


Obr. 23: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

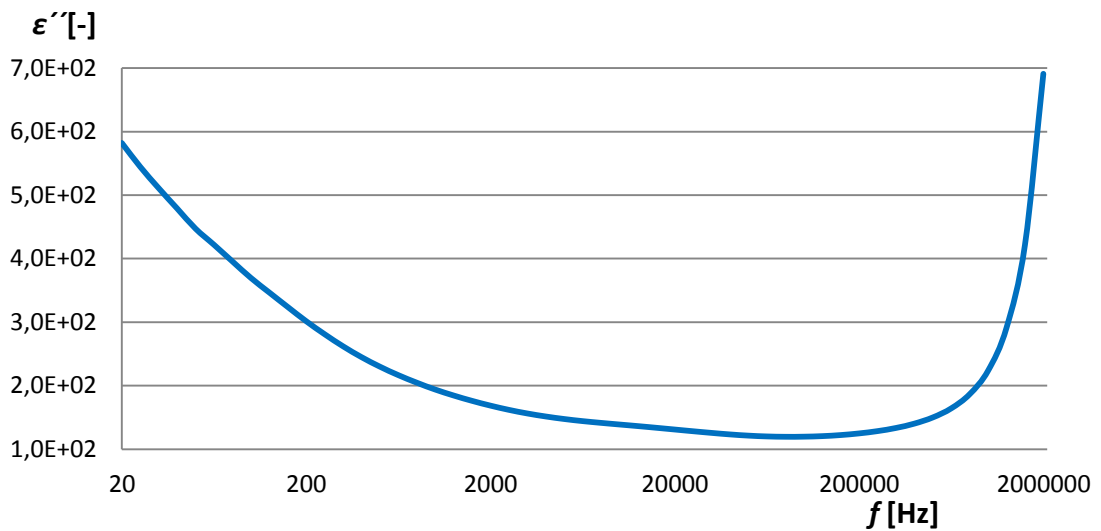


Obr. 24: Graf závislosti ztrátového činitele na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

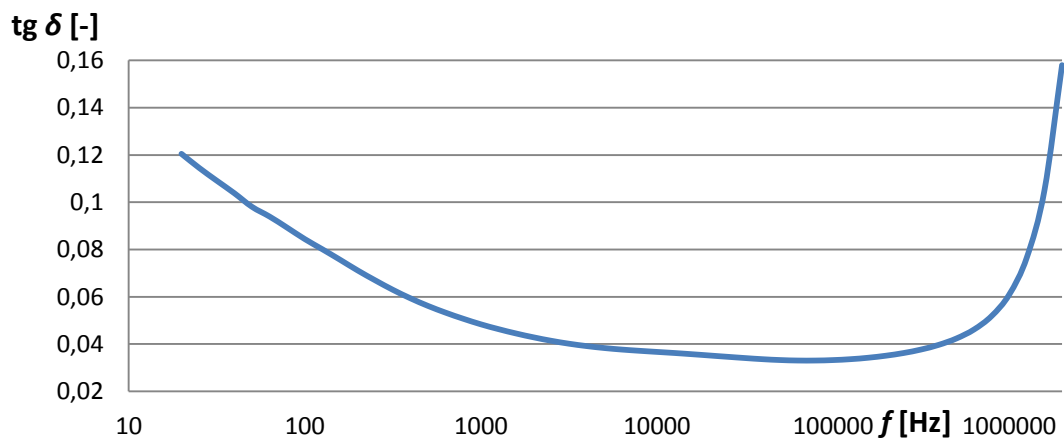
3.4.2 Grafické zobrazení frekvenčních závislostí



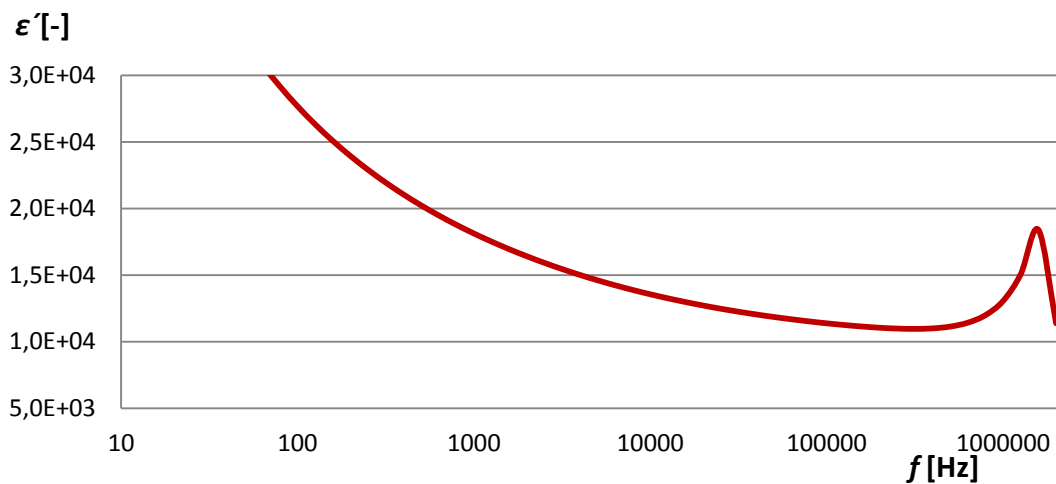
Obr. 25: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro teplotu 120 °C, vzorek 100 % BaTiO₃



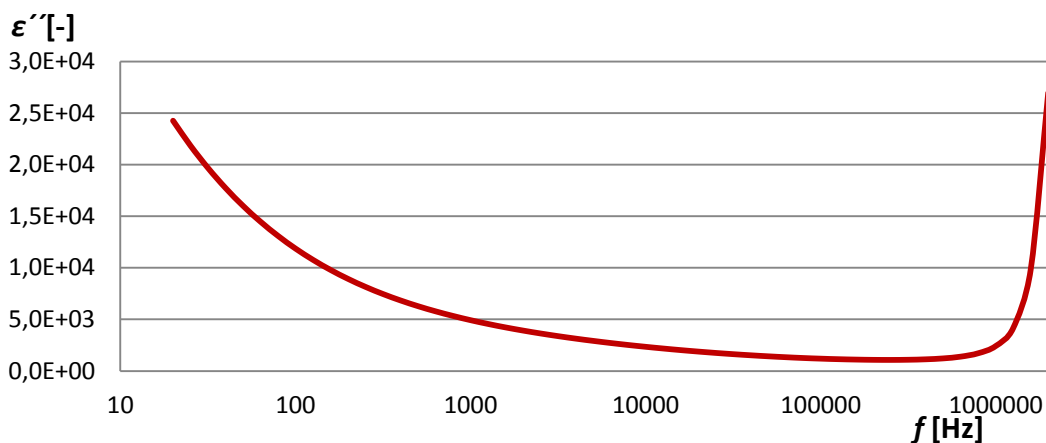
Obr. 26: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro teplotu 120 °C, vzorek 100 % BaTiO₃



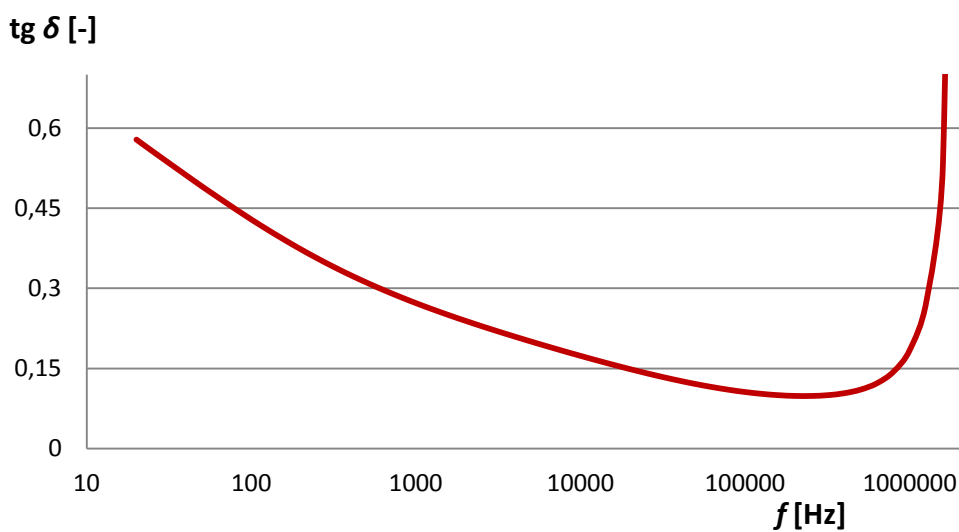
Obr. 27: Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci pro teplotu 120 °C, vzorek 100 % BaTiO₃



Obr. 28: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro teplotu 60 °C, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrBaTiO₃

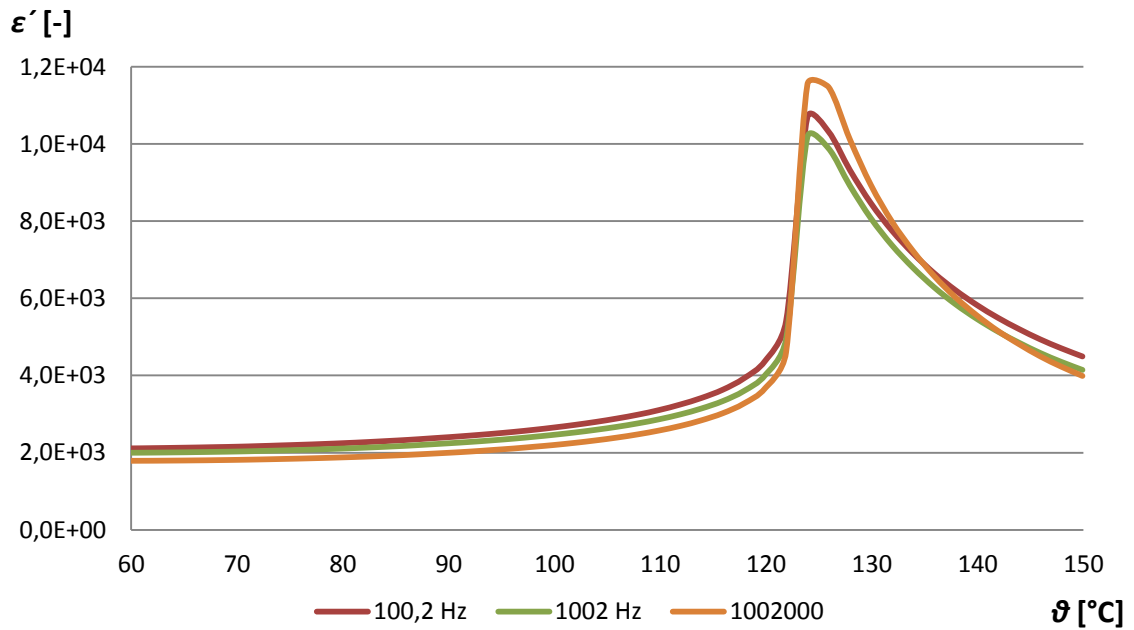


Obr. 29: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro teplotu 60 °C, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrBaTiO₃

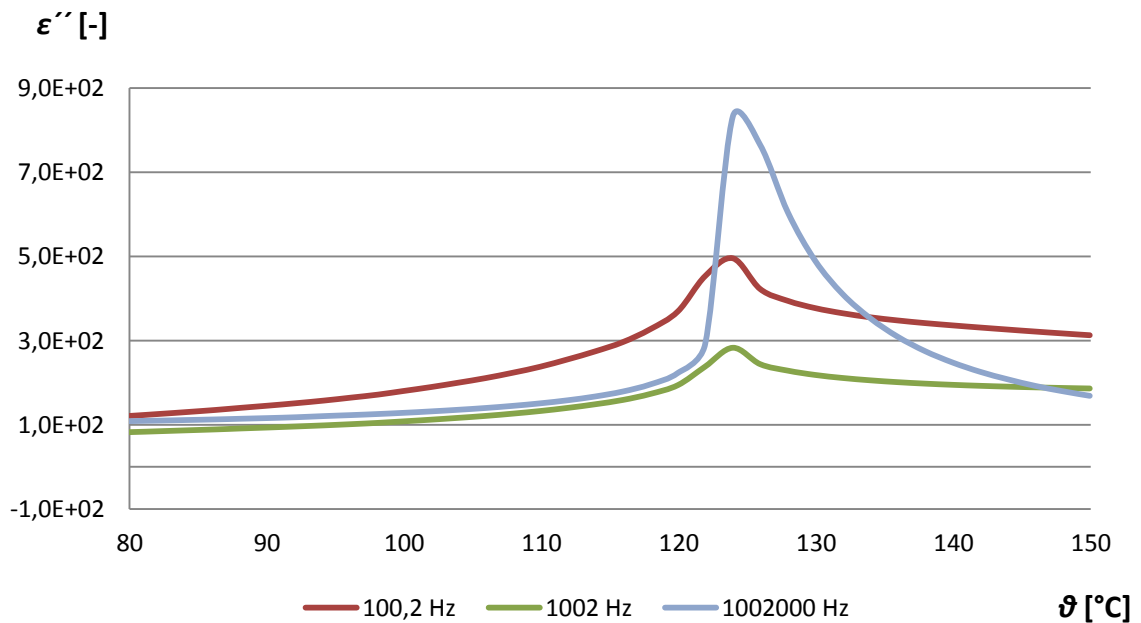


Obr. 30: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro teplotu 60 °C, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrBaTiO₃

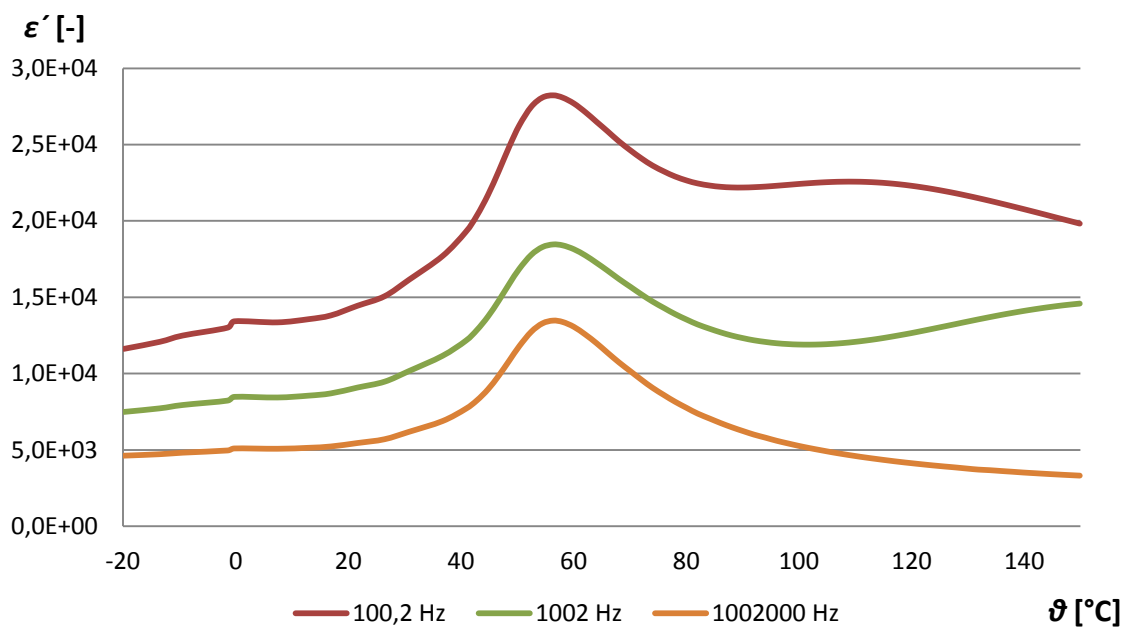
3.4.3 Závislost složek komplexní permitivity na teplotě pro různé frekvence



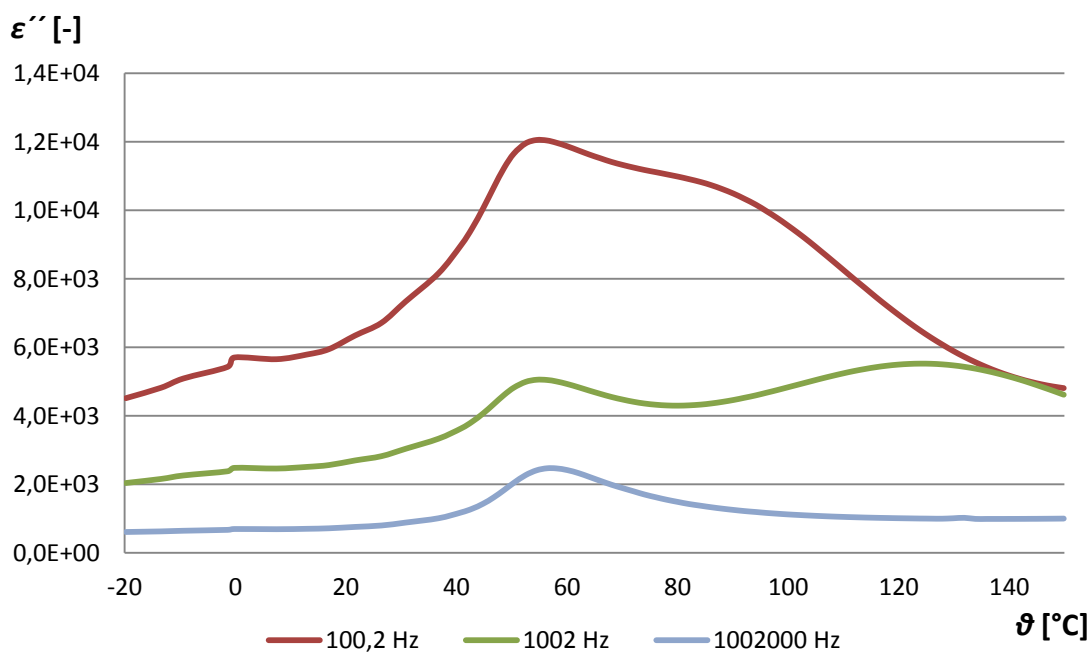
Obr. 31: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro různé frekvence, vzorek 100 % BaTiO₃



Obr. 32: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro různé frekvence, vzorek 100 % BaTiO₃

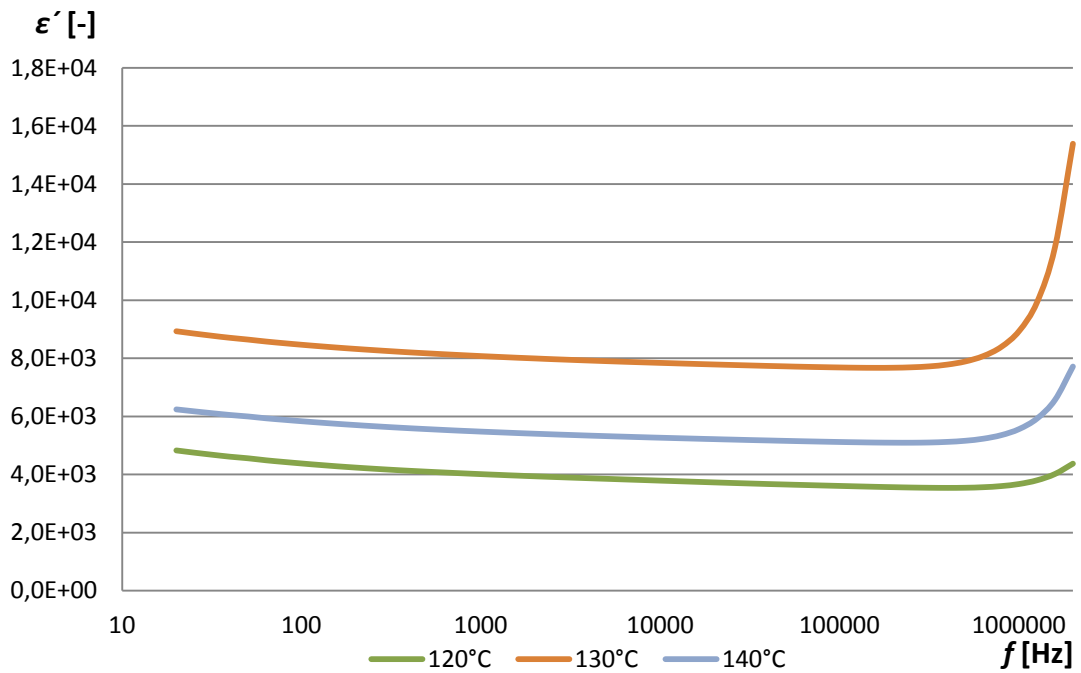


Obr. 33: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro různé frekvence, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

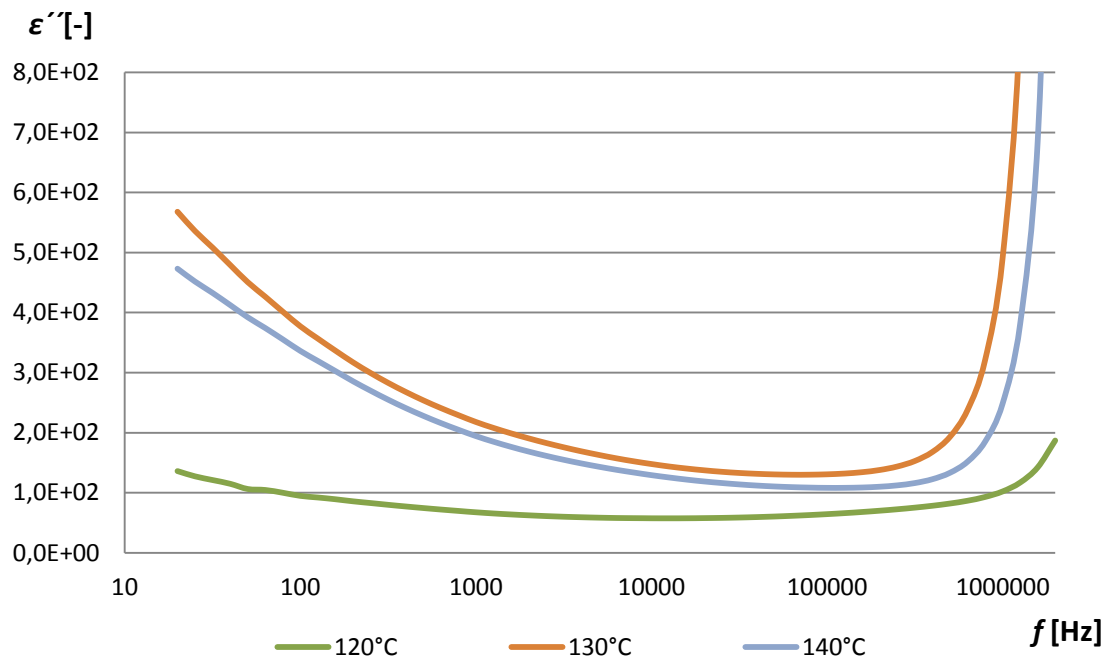


Obr. 34: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro různé frekvence, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

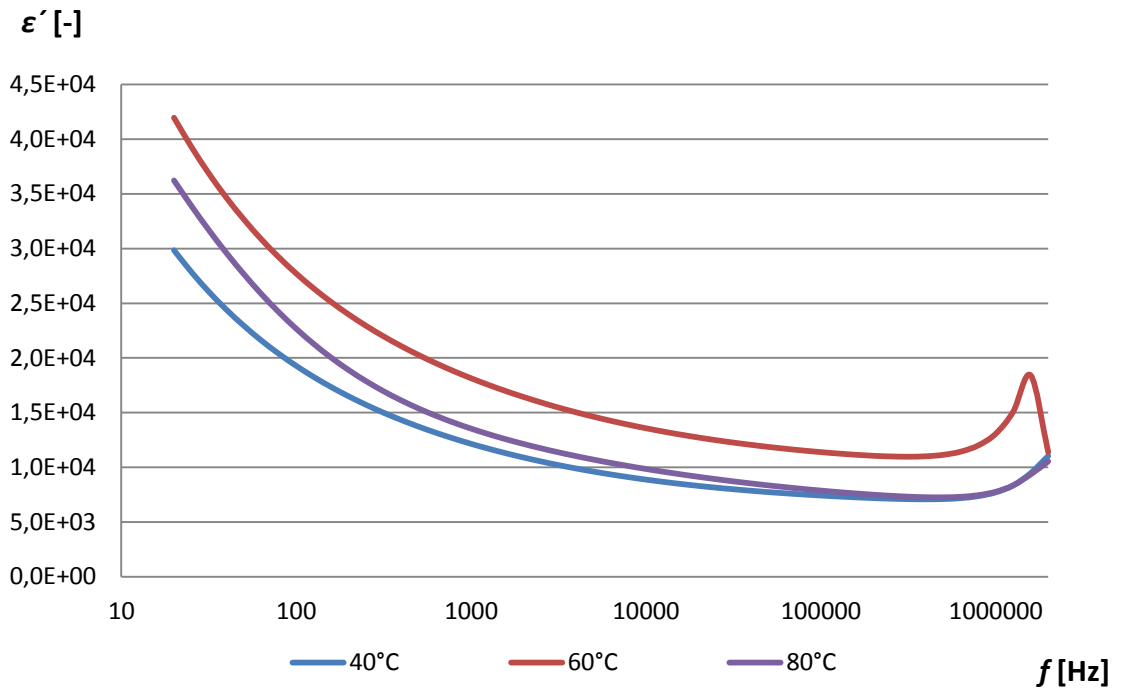
3.4.4 Závislost složek komplexní permitivity na frekvenci pro různé teploty



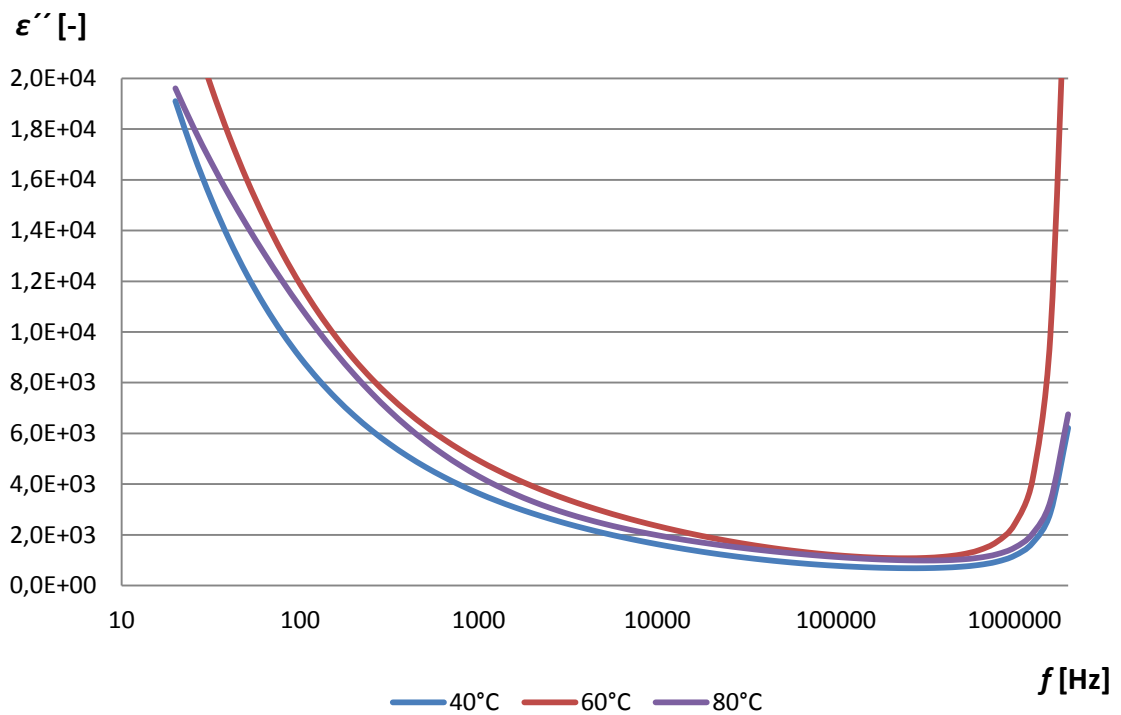
Obr. 35: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro různé teploty, vzorek 100 % BaTiO₃



Obr. 36: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro různé teploty, vzorek 100 % BaTiO₃



Obr. 37: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro různé teploty, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃



Obr. 38: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro různé teploty, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

3.5 Curie – Weissův zákon

Křivka teplotní závislosti relativní permitivity se u feroelektrických látek vyznačují dvěma charakteristickými oblastmi, rozdělenými Curieho teplotou, odpovídající hodnotě maximální permitivity. Oblast pod touto teplotou odpovídá feroelektrickému, oblast teplot vyšších než je teplota Curieho bodu paraelektrickému stavu materiálu.

Paraelektrickou část teplotní závislosti relativní permitivity feroelektrik popisuje Curie – Weissův zákon (14), jehož úpravou dostáváme (23.)

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{C_{CW}} T - \frac{T_C}{C_{CW}}, \quad (23)$$

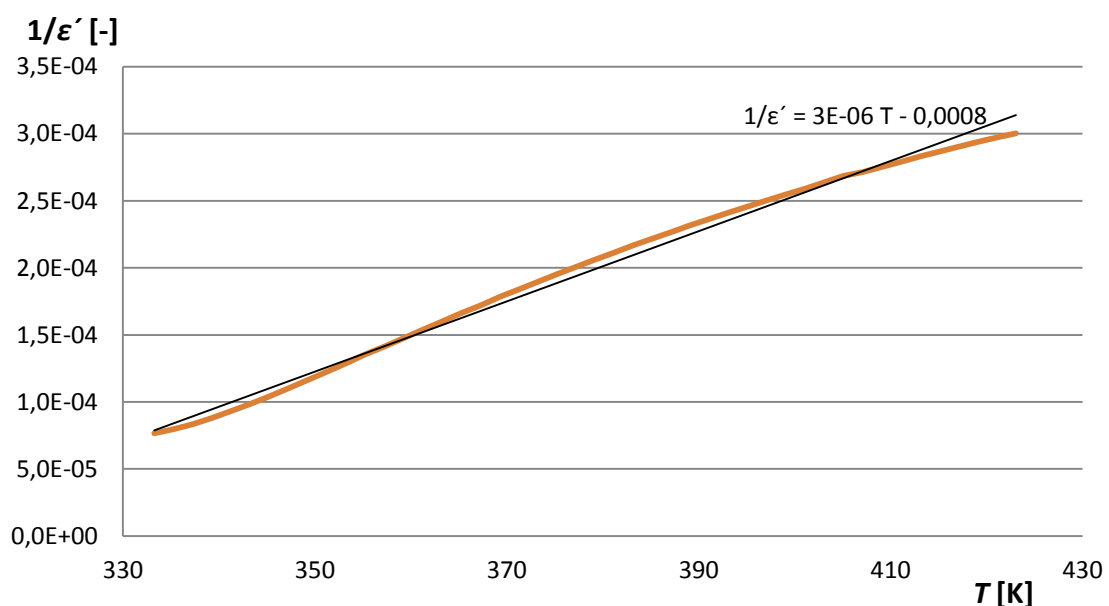
což reprezentuje rovnicí přímky.

Zobrazení závislosti převrácené hodnoty relativní permitivity na teplotě a její aproximace rovnicí přímky umožňuje stanovení konstant Curie – Weissovy konstanty grafickou cestou.

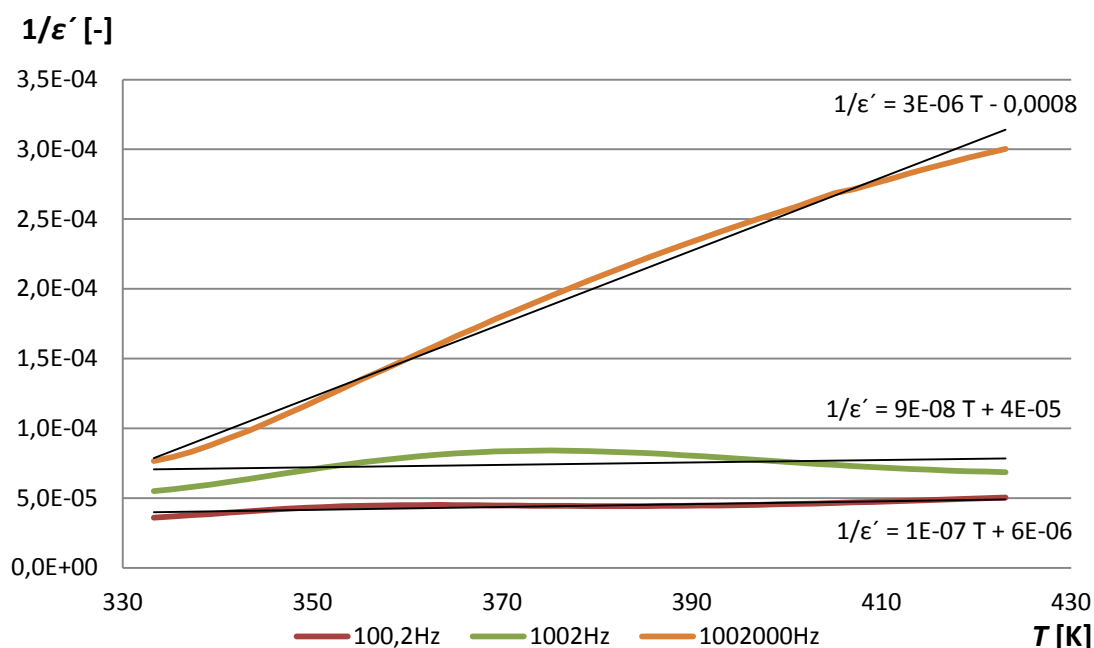
U vzorku titaničitanu barnatého (100% BaTiO₃) platí pro frekvenci 20 Hz z (24) a (25).

$$C_{CW} = \frac{1}{k} = \frac{1}{4,665 \cdot 10^{-6}} = 2,14 \cdot 10^5 K \quad (24)$$

$$T_C = \frac{C_{CW} - \varepsilon T}{-\varepsilon} = \frac{2,144 \cdot 10^5 - 8930 \cdot 403}{-8930} = 105 \text{ }^\circ\text{C} \quad (25)$$



Obr. 39: Graf závislosti převrácené hodnoty ε' na teplotě pro 1 MHz, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃



Obr. 40: Graf závislosti převrácené hodnoty ϵ' na teplotě pro různé frekvence, vzorek 80 % BaTiO₃ + 20 % SrTiO₃

Tab. 4 vypočtených hodnot pro vzorek číslo 1, 100 % BaTiO₃, ke srovnání s grafickým řešením vzorku číslo 1.

Tab. 4: Tabulka hodnot měřeného vzorku 100 % BaTiO₃

f [Hz]	20	100,2	1002	10020	100200	1002000	2000000
T_1 [K]	403,08	403,08	403,08	403,08	403,08	403,08	403,08
T_2 [K]	421,08	421,08	421,08	421,08	421,08	421,08	421,08
ϵ'_{T1} [-]	8,93E+03	8,46E+03	8,07E+03	7,84E+03	7,68E+03	8,94E+03	1,54E+04
ϵ'_{T2} [-]	5,08E+03	4,71E+03	4,36E+03	4,15E+03	4,01E+03	4,23E+03	5,37E+03
k [-]	4,67E-06	5,16E-06	5,73E-06	6,10E-06	6,39E-06	6,64E-06	6,25E-06
C_{CW} [K]	2,14E+05	1,94E+05	1,75E+05	1,64E+05	1,56E+05	1,51E+05	1,60E+05
ϑ_c [°C]	105,92	107,03	108,31	109,03	109,57	113,07	119,53
Matematická metoda:							
C_{CW} [K]	2,12E+05	1,91E+05	1,70E+05	1,59E+05	1,51E+05	1,44E+05	1,49E+05
T_c [K]	379,30	380,54	382,00	382,80	383,41	386,91	393,42
ϑ_c [°C]	106,15	107,39	108,85	109,65	110,26	113,76	120,27

Tab. 5 vypočtených a naměřených hodnot pro vzorek číslo 3, 80 % BaTiO₃ + 20 % SrBaTiO₃ ke srovnání s grafickým řešením vzorku číslo 3.

Tab. 5: Tabulka hodnot měřeného vzorku 80% BaTiO₃ + 20% SrBaTiO₃

f [Hz]	20	100,2	1002	10020	100200	1002000	2000000
T_1 [K]	345,23	345,23	345,23	345,23	345,23	345,23	345,23
T_2 [K]	415,09	415,09	415,09	415,09	415,09	415,09	415,09
ε'_{T_1} [-]	3,81E+04	2,41E+04	1,52E+04	1,12E+04	9,17E+03	9,61E+03	1,33E+04
ε'_{T_2} [-]	2,42E+04	2,06E+04	1,42E+04	7,32E+03	4,59E+03	3,49E+03	3,64E+03
k [-]	2,15E-07	1,03E-07	8,80E-08	7,27E-07	1,58E-06	2,62E-06	2,73E-06
C_{CW} [K]	4,65E+06	9,74E+06	1,14E+07	1,38E+06	6,33E+05	3,82E+05	3,66E+05
ϑ_c [°C]	-49,96	-331,84	-675,97	-50,31	3,14	32,35	44,51
Matematická metoda:							
C_{CW} [K]	4,65E+06	9,871E+06	1,552E+07	1,465E+06	6,409E+05	3,824E+05	3,500E+05
T_c [°K]	223,15	-64,25	-676,62	214,89	275,37	305,44	318,89
ϑ_c [°C]	-50,00	-337,40	-949,77	-58,26	2,22	32,29	45,74

Matematická metoda je reprezentována soustavou dvou rovnic vycházejících ze vztahu (26), ze které je vyjádřeno C_{CW}

$$\varepsilon'_1 = \frac{C_{CW}}{T_1 - T_C} \rightarrow C_{CW} = \varepsilon'_1(T_1 - T_C),$$

$$\varepsilon'_2 = \frac{C_{CW}}{T_2 - T_C} \rightarrow C_{CW} = \varepsilon'_2(T_2 - T_C), \quad (26)$$

za předpokladu, že rovnice jsou si rovny, vypočítáme jejich úpravou Curieho teplotu T_C (27)

$$\varepsilon'_1(T_1 - T_C) = \varepsilon'_2(T_2 - T_C)$$

$$345,23 \cdot 9610 - 9610T_C = 3490 \cdot 415,09 - 3490T_C$$

$$T_C = 305 \text{ K}. \quad (27)$$

Úpravou z rovnice (26) a dosazením hodnot z tabulky tab. 5 získáme Curie – Weissovu konstantu (28)

$$\begin{aligned} C_{CW} &= \varepsilon'_1(T_1 - T_C) \\ C_{CW} &= 9610(345,23 - 305,44) \\ C_{CW} &= 3,824 \cdot 10^5 \text{ K} \end{aligned} \quad (28)$$

3.6 Zhodnocení dosažených výsledků

Proměřeny byly vlastnosti pěti feroelektrických vzorků o různém složení. V konkrétním případě se jedná o vzorek čistého titaničitanu barnatého a čtyři vzorky s podílem 10 až 40 % titaničitanu strontnatého (tab. 3). Z grafického zpracování naměřených hodnot je patrný vliv příměsí stroncia, které rostoucím množstvím posouvá Curieho bod směrem k nižším teplotám ve srovnání s čistým titaničitanem barnatým. Příměs stroncia účinkuje tedy jako „posouvač“. Obdobně lze přidávat látky, které rozšiřují oblast teplot charakteristických vysokou hodnotou relativní permitivity. Těchto vlastností lze s výhodou využít ve prospěch techniky v oborech automatizace, senzoriky či IT oboru při výrobě paměťových prvků, snímačů aj., zejména vhodným pracovním nastavením parametrů výrobku pro jednotlivé provozní teploty. Obr. 18 zobrazuje konkrétní teploty Curieho bodu výše popsanych zkušebních vzorků. Vzorek čistého titaničitanu barnatého (BaTiO_3) je charakterizován při frekvenci 1,002 MHz Curieho teplotou 124 °C. Obsah 20 % SrTiO_3 posouvá při téže frekvenci Curieho bod k teplotě 56 °C. Zároveň lze sledovat vliv teploty na rychlost polarizačních jevů. Taktéž je možno pozorovat vliv teploty na vlastnosti měřených vzorků pro různé frekvence.

Aplikací Curie – Weissova teorému byly stanoveny matematicky i graficky hodnoty Curieho bodu pro všechny měřené vzorky. Jednotlivé hodnoty Curieho teploty zjištěné grafickou metodou se neliší od matematicky zjištěných údajů. Pro vzorek čistého titaničitanu barnatého je maximální rozdíl mezi matematicky a graficky stanovenou hodnotou 0,74 °C pro frekvenci 2 MHz, kde takto vysoká frekvence ovlivňuje polarizační mechanismy. Nejmenší rozdíl je pro frekvenci 20 Hz, pouhých 0,23 °C. U vzorku s obsahem 20 % SrTiO_3 je nejmenší rozdíl grafického řešení vzhledem k matematickému určení Curieho teploty 0,05 °C při frekvenci 20 Hz. Naopak největší rozdíl zde dosahuje 273 °C pro frekvenci 1 002 Hz, ale tuto hodnotu nelze považovat za odpovídající skutečnému stavu a materiálovým vlastnostem vzorku. Je třeba brát v úvahu materiálové stárnutí samotného vzorku i pájených ploch a namáhání a pnutí vně BNC konektorů. Například vzorek s obsahem 10 % SrBaTiO_3 má nejnižší rozdíl grafického stanovení Curieho teploty oproti matematickému 0,05 °C pro frekvenci 1 002 Hz a největší rozdíl 25 °C při frekvenci 20 Hz.

Paralelektrická část všech vzorků byla aproximována Curie – Weissovým zákonem. Vypočtené Curie – Weissovy konstanty se oproti grafické metodě prakticky neliší. Částečný vliv na to může mít i zaokrouhlování v průběhu zpracování a částečně i nepřesnosti způsobené grafickou metodou. Jednotlivé hodnoty jsou zobrazeny v tab. 4 a tab. 5.

4 Závěr

Diplomová práce se zabývá zkoumáním vlastností feroelektrických materiálů a vlivem teplot a frekvencí na tyto vlastnosti. Zkoumány byly vzorky titaničitanu barnatého s příměsí stroncia v různém hmotnostním složení.

Práce je rozdělena do tří základních oddílů. Teoretická část, která zahrnuje problematiku dielektrických materiálů a jejich základních vlastností, charakteristiku feroelektrických materiálů, jejich vlastností a praktického využití. V experimentální části bylo navrženo a sestaveno pracoviště pro automatické měření kapacity a ztrátového činitele zkoumaných feroelektrických vzorků v závislosti na frekvenci pro pracovní teploty v rozsahu -20 až 150 °C. Obsahem práce bylo sledovat frekvenční a teplotní závislosti složek komplexní permitivity a tyto výsledky fyzikálně a matematicky aproximovat, například Curie – Weissovým zákonem. Bylo ověřeno, že tento zákon platí pouze pro paraelektrickou část feroelektrických materiálů, tedy v oblasti vyšších teplot než Curieho bod.

Výsledky experimentální části jsou prezentovány převážně graficky. V Curieho bodě jsou hodnoty relativní permitivity zkoumaných vzorků nejvyšší. Vzorek 100 % BaTiO_3 má Curieho bod 124 °C, druhý vzorek (90 % BaTiO_3 + 10 % SrTiO_3) má Curieho teplotu 92 °C, třetí zkoumaný vzorek (80 % BaTiO_3 + 20 % SrTiO_3) má 56 °C, čtvrtý vzorek (70 % BaTiO_3 + 30 % SrTiO_3) 7 °C a pátý, vzorek (60 % BaTiO_3 + 40 % SrTiO_3) má Curieho teplotu na hranici -38 °C, ale u tohoto vzorku se již nebylo možno dostat vlastnostmi kryostatu a časovou náročností měření na nižší teploty bez připojeného vnějšího chladicího zařízení ke kryostatu T200 vzhledem k časové náročnosti měření.

V průběhu měření a zpracování experimentální části diplomové práce byl proveden rozsáhlý počet měření a vytvořeny tabulky značného množství naměřených a vypočítaných dat. Všechny tabulky, grafy a vytvořené soubory jsou součástí této diplomové práce a jsou uloženy na přiloženém CD-Romu.

5 Seznam použité literatury

- [1] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [2] HOFMAN, Jaroslav, UBANOVA, Marie. *Fyzika I*. Verze 1.0. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-777-4/anotace/
- [3] Třipól 3/2009 *Časopis pro studenty, Svět energie ČEZ, a.s.*, Dostupné z: <http://3pol.cz/812-piezoelektrina-a-dalsi-elektromechanicke-jevy-i>
- [4] JIRÁK, Josef. *Materiály a technická dokumentace: část Materiály v elektrotechnice*. Brno: Interní učební texty FEKT VUT, 2004. 149 s.
- [5] ELEKTRO [online]. Praha: FCC Public, 2002. Měsíčník. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25211
- [6] ERHART, Jiří. *Piezoelektrické "chytré" materiály pro elektrotechniku: PZT keramika. Vychází 12 krát do roka* [online]. 2002. Dostupný z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22832
- [7] AHMAD, Safari. *Ferroelectric Ceramics: Processing, Propertis & Application* [online]. Piscataway, NJ: Rutgers University. Dostupné z: <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>
- [8] BŘEZINA, Bohuslav. *Feroelektrika*. 1. vyd. n. p., Praha: Academia, 1973. 200 s. ISBN 21-018-73

- [9] DRÁPAL, Stanislav. *Materiály a technologie I*. 2. vyd. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 1983. 163 s.
- [10] JORDAN, OUNAIES. *Piezoelectric Ceramics Characterization* [online]. Virginia: NASA Langley Research Center, Hampton, 2001. Dostupné z: <http://historical.ncstrl.org/tr/pdf/icaase/TR-2001-28.pdf>
- [11] FUJICU [online]. *Shiodome*, Japan. Dostupné z: <http://www.fujitsu.com/emea/services/microelectronics/fram/technology/>
- [12] FUTURE ELECTRONICS: *Announcing the Highest 4-Megabit Density FRAM with Quadruple the Memory Capacity*. [online]. Dostupné z: <http://www.future-mag.com/0706/0706050.asp>
- [13] COLOSSAL STORAGE Corp. [online]. Pocomoke City. Dostupné z: <http://colossalstorage.net/home.htm>
- [14] AGILENT TECHNOLOGIES Corp. [online] Dostupné z: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-4435EN.pdf>

6 Seznam obrázků a tabulek

6.1 Seznam obrázků

Obr. 1a: Chaoticky rozmístěné, b: Ideálně rozmístěné dipóly	10
Obr. 2: Grafické zobrazení komplexní permitivity	16
Obr. 3a: Sériové náhradní zapojení, b: Paralelní náhradní zapojení.....	18
Obr. 4: Křivka prvotní polarizace a hysterezní křivka	19
Obr. 5: Změna krystalografické mřížky v závislosti na teplotě.....	21
Obr. 6: Teplotní závislost spontánní polarizace P_s pro $BaTiO_3$ keramiku	22
Obr. 7: Průběh závislosti $\epsilon' = f(E)$ v konst.....	23
Obr. 8a: paralelní b: antiparalelní dipólové uspořádání v kubické mřížce	24
Obr. 9: Perovskitová struktura PZT keramiky	25
Obr. 10: Struktura vícevrstvého kondenzátoru	28
Obr. 11: Polarizace feromagnetických a feroelektrických materiálů	29
Obr. 12: FRAM paměť a její průřez	31
Obr. 13: Experimentální vzorky na vyrobeném přípravku	32
Obr. 14: RLC metr Agilent E4980A	33
Obr. 15: Termostat E20 od firmy MEDINGEN.....	34
Obr. 16: Kryostat T200 od firmy MEDINGEN	35
Obr. 17: Navržené pracoviště.....	36
Obr. 18: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro všechny zkoumané vzorky a určení jejich T_C	37
Obr. 19: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 100 % $BaTiO_3$	38
Obr. 20: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 100 % $BaTiO_3$	38
Obr. 21: Graf závislosti ztrátového činitele na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 100 % $BaTiO_3$	38
Obr. 22: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 80 % $BaTiO_3$ + 20 % $SrTiO_3$	39
Obr. 23: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 80 % $BaTiO_3$ + 20 % $SrTiO_3$	39
Obr. 24: Graf závislosti ztrátového činitele na teplotě pro frekvenci 1 MHz, vzorek 80% $BaTiO_3$ + 20% $SrTiO_3$	39
Obr. 25: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro teplotu 120 °C, vzorek 100 % $BaTiO_3$	40
Obr. 26: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro teplotu 120 °C, vzorek 100 % $BaTiO_3$	40
Obr. 27: Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci pro teplotu 120 °C, vzorek 100 % $BaTiO_3$	40
Obr. 28: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro teplotu 60 °C, vzorek 80 % $BaTiO_3$ + 20 % $SrBaTiO_3$	41
Obr. 29: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro teplotu 60 °C, vzorek 80 % $BaTiO_3$ + 20 % $SrBaTiO_3$	41
Obr. 30: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro teplotu 60 °C, vzorek 80 % $BaTiO_3$ + 20 % $SrBaTiO_3$	41

Obr. 31: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro různé frekvence, vzorek 100 % BaTiO ₃	42
Obr. 32: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro různé frekvence, vzorek 100 % BaTiO ₃	42
Obr. 33: Graf závislosti relativní permitivity na teplotě pro různé frekvence, vzorek 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	43
Obr. 34: Graf závislosti ztrátového čísla na teplotě pro různé frekvence, vzorek 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	43
Obr. 35: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro různé teploty, vzorek 100 % BaTiO ₃	44
Obr. 36: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro různé teploty, vzorek 100 % BaTiO ₃	44
Obr. 37: Graf závislosti relativní permitivity na frekvenci pro různé teploty, vzorek 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	45
Obr. 38: Graf závislosti ztrátového čísla na frekvenci pro různé teploty, vzorek 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	45
Obr. 39: Graf závislosti převrácené hodnoty ϵ' na teplotě pro 1MHz, vzorek 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	46
Obr. 40: Graf závislosti převrácené hodnoty ϵ' na teplotě pro různé frekvence, vzorek 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrTiO ₃	47

6.2 Seznam tabulek

Tab. 1: Základní veličiny dielektrických materiálů.....	15
Tab. 2: Srovnání Curieho teplot pro různá feroelektrika	20
Tab. 3: Tabulka rozměrů měřených vzorků	32
Tab. 4: Tabulka hodnot měřeného vzorku 100 % BaTiO ₃	47
Tab. 5: Tabulka hodnot měřeného 80 % BaTiO ₃ + 20 % SrBaTiO ₃	48

6.3 Seznam použitých symbolů

a	[m]	obvod efektivní plochy měřicí elektrody
c	[m]	vzdálenost mezi ochranou a měřicí elektrodou
C_{CW}	[K]	Curie – Weisssova konstanta
C	[F]	kapacita kondenzátoru
C_0	[F]	geometrická kapacita
C_P	[F]	paralelní kapacita
C_S	[F]	sériová kapacita
C_x	[F]	měřená kapacita
d	[m]	průměr měřicí elektrody
E	[V m ⁻¹]	intenzita elektrické pole
E_{pev}	[V m ⁻¹]	elektrická pevnost
f	[Hz]	frekvence
h	[m]	vzdálenost elektrod
K	[-]	součinitel nelinearity
N	[-]	počet dielektrických vrstev
P_S	[C m ⁻²]	spontánní polarizace
R_P	[Ω]	paralelní elektrický odpor
R_{pov}	[Ω]	povrchový elektrický odpor
R_S	[Ω]	sériový elektrický odpor
R_v	[Ω]	vnitřní elektrický odpor
S	[m]	plocha elektrod
S_{ef}	[m]	efektivní plocha měřicí elektrody
T_C	[°C]	Curieho teplota
$\text{tg } \delta$	[-]	ztrátový činitel
U_p	[V]	prahové napětí
ε_0	[F m ⁻¹]	absolutní permitivita vakua (8,8542 ⁻¹² F m ⁻¹)
ε^*	[-]	komplexní permitivita
ε'	[-]	relativní permitivita
ε''	[-]	ztrátové číslo
ε_∞	[-]	optická relativní permitivita
ε_s	[-]	statická relativní permitivita
ρ_p	[Ω]	povrchová rezistivita materiálu
ρ_v	[Ω m]	vnitřní rezistivita materiálu
ϑ	[°C]	teplota
τ	[s]	relaxační doba
ω	[rad]	úhlová frekvence